Ueber chinoide Verbindungen in der Thianthrenreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Marburg

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Ernst Engelbertz.
aus Bergneustadt (Bez. Cöln)

Marburg.
R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber: Karl Gleiser).
1914.

Von der Fakultät als Dissertation angenommen
am 16. Februar 1914.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. von Auwers.

Herrn Landtagsabgeordneten
Kommerzienrat Bernh. Krawinkel
ehrerbietigst gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556025_0009

Einleitung.

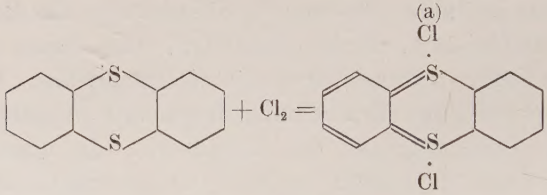
Bereits im Jahre 1869 machte Stenhouse, der Entdecker des Thianthrens, die Beobachtung,[1]) dass dieses sich mit tiefblauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löst. Indessen fand diese auffällige Erscheinung Jahrzehnte hindurch keine besondere Beachtung bei den Chemikern. In neuerer Zeit hat man dann den durch v. Baeyer geprägten Ausdruck „Halochromie“ [2]) auf jene Farbreaktion des Thianthrens übertragen,[3]) ohne jedoch zu prüfen, wie weit die Anwendung dieses Begriffes hier berechtigt war. Erst durch die Untersuchungen von Fries in Gemeinschaft mit seinen Schülern Volk[4]) und Vogt[5]) wurde eine Klärung dieser Frage erstrebt. Die in dieser Hinsicht wichtigeren Ergebnisse jener Arbeiten mögen hier kurz erwähnt werden.

Zunächst wurde gezeigt, dass die Bildung gefärbter Verbindungen der Thianthrene nicht auf die Reaktion mit Schwefelsäure beschränkt ist, vielmehr zeigen sie dieses Verhalten auch gegenüber einer Reihe von andern Säuren und von Metallsalzen, wie z. B. Salpetersäure, Trichloressigsäure, Eisenchlorid, Zinkchlorid, Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid,

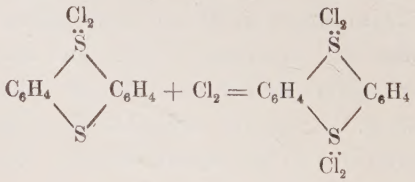
1) Stenhouse, Ann. d. Ch. 149, 250 (1869).
2) v. Baeyer, B. 35, 1190 (1902).
3) Kauffmann, Samml. chem. u. techn. Vortr. 11, 318 (1904).
4) Fries u. Volk, B. 42, 1170 (1909).
5) Fries Vogt, Ann. d. Ch. 381, 312 (1911).

Aluminiumchlorid. Die Farbe dieser salzartigen Verbindungen war in Lösung immer die gleiche. Von den Metalldoppelsalzen konnten einige im krystallisierten Zustand isoliert werden. Auf Grund der Ergebnisse ihrer Analyse wurde dem Thianthren der Charakter einer einsäurigen Base zugeschrieben.

Von grösserer Bedeutung ist die Beobachtung von Fries und Vogt,[1]) dass die Einwirkung von Chlor auf Thianthren primär zu einem rotgefärbten Dichlorid führt, dem man aus verschiedenen Gründen eine chinoide Struktur erteilte:



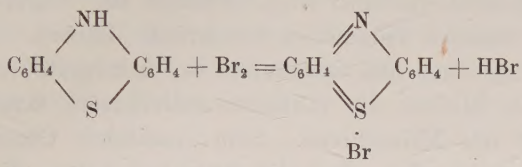
Massgebend für diese Ansicht war einmal die intensive Farbe dieser Verbindung gegenüber andern aromatischen Sulfidchloriden, vor allem aber die Tatsache, dass überschüssiges Chlor nicht zu einem Tetrachlorid führt, wie man es erwarten sollte, falls das Dichlorid zu dem Typus der Sulfidchloride gehören würde.



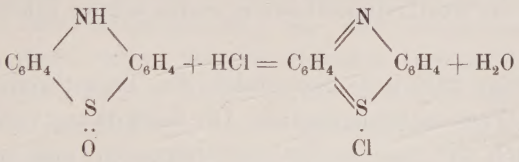
Unterstellt man diese Auffassung als richtig, so gewinnt damit die reine formale Analogie des Thianthrens mit

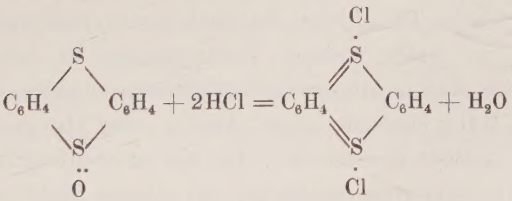
1) Fries u. Vogt, a. a. O.

dem Thiazin einen tieferen Inhalt, denn der Bildung jenes chinoiden Dichlorids (a) kann man die Entstehung von Phenazthioniumsalzen aus Thiodiphenylamin mit Halogenen[1]) völlig zur Seite stellen.



Die von Barnett und Smiles[2]) beobachtete Bildung solcher Salze aus Diphenylaminsulfoxyd und Halogenwasserstoff findet dann ihr Analogon in der Einwirkung von Salzsäure auf Thianthrenmonosulfoxyd, die primär ebenfalls zu dem orthochinoiden Dichlorid (a) führt.[3])





Nach diesen Feststellungen lag nun die Vermutung nahe, dass auch die übrigen gefärbten Verbindungen des Thianthrens, die mit Säuren und Metallsalzen entstehen, als chinoide Derivate anzusprechen seien. Es müsste also beispielsweise die

1) Kehrmann, Ann. d. Ch. 322, 1—77 (1902)
2) Barnett u. Smiles, Journ. chem. Soc. 95, 1253 (1908).
3) Mündliche Mitteilungen des Herrn Dr. Vogt.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Thianthren zu einer Verbindung von chinoidem Charakter führen, und damit wäre eine „Halochromie“ im Sinne v. Baeyers ausgeschlossen.

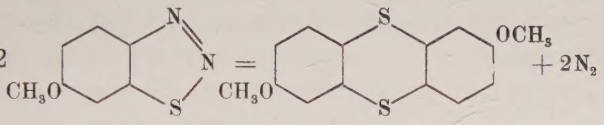
Der experimentellen Prüfung dieser Frage stellten sich Schwierigkeiten in den Weg, solange die Untersuchungen auf das einfache Thianthren beschränkt blieben. Das rote Dichlorid (a) und die erwähnten tiefblau gefärbten Metalldoppelsalze blieben die einzigen isolierbaren, farbigen Verbindungen des Thianthrens. Sein „basischer Charakter“ ist so wenig ausgeprägt, dass die einfachen Salze, die für die Untersuchung gerade von Bedeutung sind, bei Berührung mit Wasser sofort total hydrolysiert werden. Es erhob sich daher die Frage, ob nicht in Übereinstimmung mit allgemeinen Erfahrungen durch Einführung „positiver“ Gruppen, z. B. der Methoxygruppe,[1]) in das Thianthrenmolekül, dessen „Basizität“ und damit die Beständigkeit seiner Salze würde erhöht werden können.

Derartige Substitutionsprodukte des Thianthrens sind auf einfachem Wege nicht zugänglich. Die Einwirkung von Salpetersäure, durch die man zu Nitroverbindungen und von diesen aus nach bekannten Methoden zu Oxyverbindungen gelangen sollte, führt beim Thianthren lediglich zu Oxydationsprodukten. Nitrierung ist unter keinen Bedingungen zu beobachten.[2]) Ebensowenig sind in Halogensubstitutionsprodukten des Thianthrens die Halogenatome gegen Amido- oder Oxygruppen austauschbar. Selbst in Sulfonen, die ein zur Sulfongruppe paraständiges Halogenatom enthalten, ist dieses nicht mit alkoholischem Kali in Reaktion zu bringen. Ohne positives Ergebnis blieben ferner die Versuche, die von Genvresse[3]) angegebene und von Fries und Vogt verbesserte Darstellungsweise des Thianthrens, durch Kondensation von Benzol und Schwefel-

1) Vgl. v. Baeyer u. Villinger, B. 35, 3013 (1902)
2) Vgl. K. Ross, Diss. Marburg (1913).
3) Genvresse, Bull (3) 15, 409 (1896).

chlorür bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid, auf Substitutionsprodukte des Benzols, beispielsweise das Anisol, zu übertragen. Man ist also darauf angewiesen, andere Methoden zur Darstellung der fraglichen Derivate des Thianthrens zu suchen.

Von Vogt[1]) ist schon ein 3,7-Dimethoxythianthren[2]) beschrieben worden, das er nach der von Jacobson[3]) angegebenen Methode aus Methoxyphenylendiazosulfid durch Stickstoffabspaltung erhielt:



Aber die schon von Jacobson beobachtete Erscheinung, dass die beim einfachen Phenylendiazosulfid durch Erhitzen erfolgende Stickstoffabspaltung, die hier in glatter Reaktion zum Thianthren führt, bei substituierten Diazosulfiden einen komplizierteren Verlauf nimmt, machte sich auch hier in unliebsamer Weise bemerkbar. Das Methoxyphenylendiazosulfid ist sehr beständig, ich habe es bei Temperaturen von etwa 180° unzersetzt im Vakuum destillieren können. Erhitzt man es bei gewöhnlichem Druck schnell auf etwa 220°, so tritt stürmische Zersetzung ein, und unter Stickstoffabspaltung entsteht das Dimethoxythianthren. Jedoch sind die Ausbeuten an dieser Verbindung minimal. Der Hauptanteil des Reaktionsproduktes

---

1) Vogt, Diss. Marburg (1911).

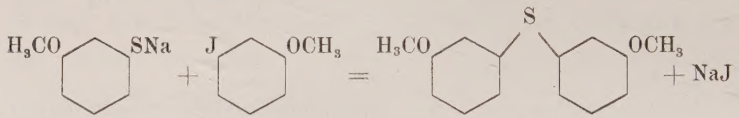
2) Die Bezifferung erfolgt nach folgendem Schema:

Vgl. dazu B. 45, 3905 (1912).

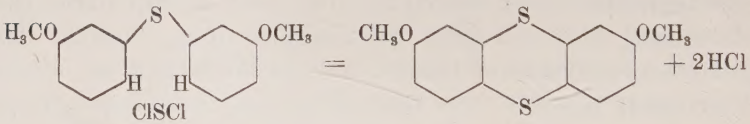
3) Jacobson, Ann. d. Ch. 277, 209 (1893).

ist eine dunkle, glasartige Masse. In Anbetracht der schlechten Ausbeuten an Dimethoxythianthren und der recht mühevollen Darstellungsweise des Methoxyphenylendiazosulfids schien es mir geboten, nach einem einfacheren und ergiebigeren Wege zum Dimethoxythianthren zu suchen.

Mauthner[1]) erhielt, nach der von ihm gefundenen Methode zur Darstellung meta-substituierter Sulfide, durch Erhitzen des m-Jodanisols mit dem Natriumsalz des m-Methoxybenzolmerkaptans, bei Anwesenheit von wenig Kupferpulver, ein m, m-Dimethoxy-diphenylsulfid:



Es war nun zu versuchen, ob in diesem Sulfid die in para-Stellung zu den Methoxygruppen befindlichen Wasserstoffatome leicht austauschbar sind und mit Schwefelchloriden in Reaktion treten. Ich durfte dann, falls diese Voraussetzung sich bestätigen würde, ein Dimethoxythianthren von eindeutiger Konstitution erwarten.



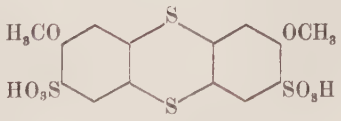
In der Tat reagiert das Sulfid lebhaft mit Schwefelchloriden, sowohl bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid als auch ohne Kondensationsmittel. Indessen war es mir bisher nicht möglich, aus den Reaktionsprodukten das gesuchte Thianthren zu isolieren. Ich erhielt stets verharzte Produkte, die auch nach Behandlung mit Reduktionsmitteln nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

---

1) Mauthner, B. 39, 3596 (1906).

Ich bin dann zum Ziele gekommen, als ich die von Fries und Volk[1]) zuerst gefundene Darstellungsweise von Thianthrenen, aus Thiophenolen mit konzentrierter Schwefelsäure, auf das m-Methoxybenzolmerkaptan übertrug. Behandelt man nämlich dieses Merkaptan mit Schwefelsäure, so löst es sich unter lebhafter Schwefeldioxydentwicklung darin auf. Die Lösung nimmt im ersten Augenblick eine gelbe Farbe an, die aber alsbald in Grün und schliesslich in Tiefblau umschlägt. Giesst man nach etwa zwölfstündigem Stehen in Wasser, so fallen tiefblau gefärbte Flocken aus, die sich erst im Laufe einiger Stunden entfärben. Durch Umkrystallisieren erhält man daraus ein Dimethoxythianthren vom Schmelzpunkt 132—134°. Es ist identisch mit dem von Vogt aus dem Methoxyphenylendiazosulfid dargestellten Dimethoxythianthren, für das er irrtümlich den Schmelzpunkt 170° angibt. Eine Wiederholung des Vogtschen Versuches zeigte nämlich, dass auch sein Präparat bei etwa 130° schmilzt und mit dem meinigen keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

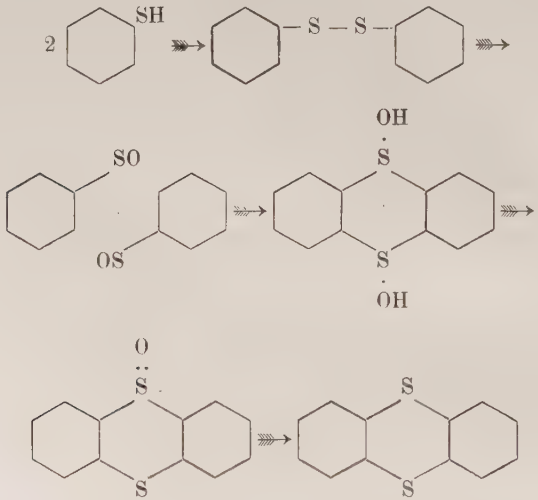
Die Reaktion des m-Methoxybenzolmerkaptans mit Schwefelsäure führt noch zu wasserlöslichen Nebenprodukten. Aus diesen konnte ich eine Verbindung isolieren, die man als Disulfosäure des Dimethoxythianthrens anzusprechen hat.



Die jener Bildungsweise des Dimethoxythianthrens zu Grunde liegende Reaktion ist auf zwei verschiedene Weisen interpretiert worden. Nach der Ansicht ihrer Entdecker Fries und Volk[1]) werden die Thiophenole in der schwefelsauren

1) Fries u. Volk, a. a. O.

Lösung zunächst zu Disulfiden oxydiert, was schon von Stenhouse[1]) beobachtet wurde. Die Disulfide werden dann weiter oxydiert zu den Disulfoxyden, diese erleiden Ringschluss zu einem hypothetischen Disulfoniumhydroxyd, aus dem durch Wasserabspaltung Monosulfoxyd gebildet wird. Das Monosulfoxyd endlich wird zum Thianthren reduziert.



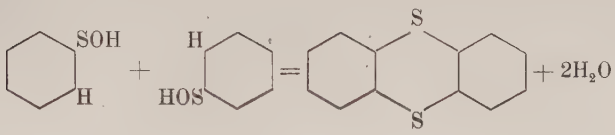
Als Hauptstütze dieser Auffassung ist die Tatsache zu betrachten, dass aus Disulfoxyden rascher und glatter Thianthrene gebildet werden als aus Disulfiden, und dass weiterhin Thianthrenmonosulfoxyd in schwefelsaurer Lösung allmählich in Thianthren übergeht.

Der Friesschen Ansicht steht ein von Smiles[2]) gegebenes Reaktionsschema gegenüber. Nach Smiles entsteht aus dem Disulfid zunächst durch hydrolytische Spaltung ein hypothetisches Schwefelhydroxyd:

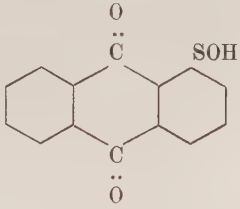
$$C_6H_5 - S - S - C_6H_5 + HOH = C_6H_5 \cdot SOH + C_6H_5 \cdot SH$$

1) Stenhouse, a. a. O.
2) Smiles u. Prescott, Journ. Chem. Soc. 99, 642 (1911).

Zwei Moleküle dieser Verbindung kondensieren sich dann zum Thianthren.



Indessen lässt sich gegen diese Erklärung der Einwand erheben, dass der einzige, bisher bekannte Vertreter aus der Klasse der Schwefelhydroxyde, die von Fries[1]) dargestellte α-Anthrachinonsulfensäure,



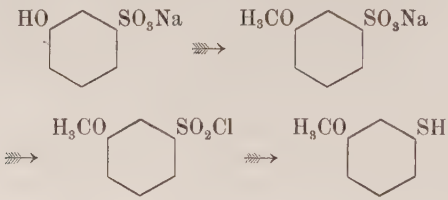
keine Neigung zeigt, in ein Thianthren überzugehen. Allerdings ist auch aus dem α-Anthrachinon-merkaptan oder dem Disulfid mit Schwefelsäure keine Thianthrenbildung beobachtet worden, so dass hier vielleicht besondere Verhältnisse vorliegen. Eine Entscheidung, welche von den beiden Ansichten den Vorzug verdient, ist jedenfalls vor der Hand nicht zu treffen.

Die Stellung der Methoxygruppen im Dimethoxythianthren kann kaum zweifelhaft sein, zumal es mit dem aus Methoxyphenylendiazosulfid dargestellten identisch ist. Die Konstitution dieses Diazosulfides ist durch seine Bildungsweise[2]) sicher gestellt. Bei der Stickstoffabspaltung kann daraus nur ein 3, 7-Dimethoxythianthren entstehen, falls bei dieser Reaktion

1) Fries, B. 45, 2965 (1912).
2) s. Vogt, Diss. Marburg (1911)

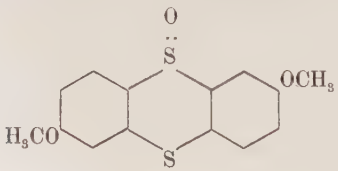
Umlagerungen ausgeschlossen sind. Anhaltspunkte gegen diese Annahme sind nicht zu finden.

Das von Mauthner[1]) nach der Leuckhardtschen Xanthogenatmethode aus dem m-Anisidin gewonnene m-Methoxybenzolmerkaptan habe ich auf einfacherem Wege dargestellt, und zwar durch Reduktion des m-Anisolsulfochlorides. Das Natriumsalz der m-Phenolsulfosäure wird mit Methylsulfat methyliert, die entstandene m-Anisolsulfosäure mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt, und dieses schließlich mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung zum Merkaptan reduziert.



Zur weiteren Charakterisierung des Dimethoxythianthrens habe ich nach den von Fries und Vogt beim einfachen Thianthren benutzten Methoden einige Oxydationsprodukte des Dimethoxythianthrens dargestellt.

Das Dimethoxythianthrenmonosulfoxyd



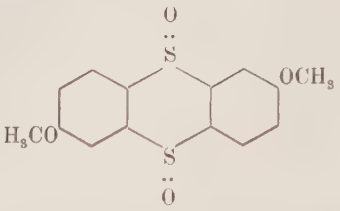
bildet sich ausserordentlich leicht durch Oxydation des Dimethoxythianthrens mit verdünnter Salpetersäure. Die Reaktion verläuft unter intermediärer Bildung von tiefblau gefärbten

1) Mauthner, a. a. O.

Produkten, die aber momentan wieder unter Entfärbung zersetzt werden. Analoge Beobachtungen wurden schon früher beim Dimethylthianthren und beim Thianthren selbst gemacht. Auf die Frage nach der Natur dieser gefärbten Verbindungen werde ich bei der Besprechung chinoider Derivate des Dimethoxythianthrens zurückkommen.

In seinen Eigenschaften gleicht das Dimethoxythianthrenmonosulfoxyd durchaus dem Thianthrenmonosulfoxyd. Durch Bromwasserstoff wird es glatt zum Dimethoxythianthren reduziert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Sulfoxyd leicht mit rotvioletter Farbe, die bei längerem Stehen an der Luft in Tiefblau übergeht. Ebenso gibt es mit starker wässriger oder trockener Salzsäure und mit Acetylchlorid tiefblaue Verbindungen. Auch diese Erscheinungen werden später eingehend besprochen werden.

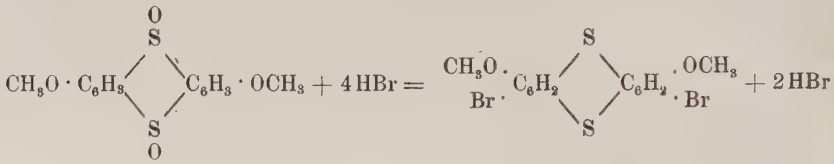
Fries und Vogt[1]) erhielten durch Oxydation des Thianthrens einerseits mit Salpetersäure (s = 1,4) und andererseits mit feuchtem Chlor zwei isomere Thianthrendisulfoxyde. Die Natur dieser Isomerie konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden. Es wurden eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei substituierten Thianthrenen ähnliche Isomere darzustellen,[2]) jedoch ohne Erfolg. Ich habe mich beim Dimethoxythianthren beider Methoden zur Darstellung des Disulfoxyds



bedient, erhielt aber auch auf beiden Wegen identische Produkte.

1) Fries u. Vogt, B. 44, 756 (1911).
2) s. Vogt, Diss. Marburg (1911) und Ross, Diss. Marburg (1913).

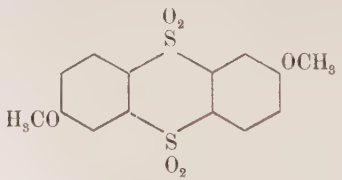
Das Disulfoxyd löst sich in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls mit rotvioletter Farbe, die aber weniger intensiv erscheint als die des Monosulfoxyds. Beim Erwärmen mit Bromwasserstoff wird das Disulfoxyd reduziert. Das freiwerdende Brom substituiert aber gleichzeitig das Reduktionsprodukt, und man erhält Dibromdimethoxythianthren.



Die Stellung der Bromatome habe ich nicht näher ermittelt, doch ist es wahrscheinlich, dass sie zu den beiden Schwefelatomen para-ständig sind.

Behandelt man das Disulfoxyd mit gasförmiger, trockener Salzsäure, so entsteht primär eine tief blaugrün gefärbte Verbindung, die aber nach einiger Zeit unter Entfärbung in ein Gemisch von kernchlorierten Produkten des Dimethoxythianthrens übergeht.

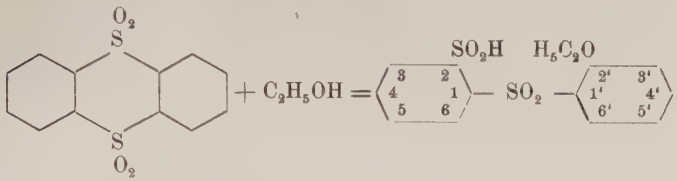
Das Dimethoxythianthrendisulfon



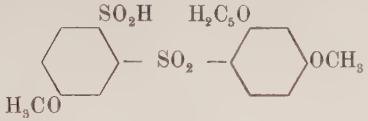
stellte ich durch Oxydation des Dimethoxythianthrens mit überschüssigem Perhydrol dar. Von Bromwasserstoff wird es nicht reduziert im Gegensatz zu Sulfoxyden und gemäss dem allgemeinen Verhalten aromatischer Sulfone.[1]) In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos auf.

1) Vgl. Fries u. Vogt, B. 44, 757 (1911).

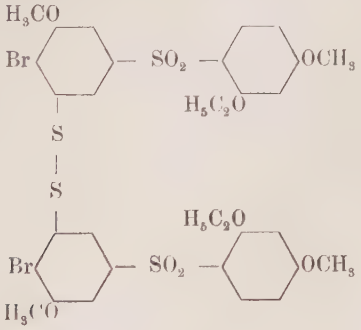
Die von Fries und Vogt[1]) beobachtete Spaltung des Thianthrendisulfons mit alkoholischem Kali zum 2-Sulfinsäure-2′-äthoxy-diphenylsulfon



gelang mir auch beim Dimethoxythianthrendisulfon. Das entstandene Spaltungsprodukt ist, ganz entsprechend, das 2-Sulfinsäure-2′-äthoxy-5,4′-dimethoxy-diphenylsulfon:



Auch diese Verbindung lässt sich analog den früheren Beobachtungen[1]) mit Bromwasserstoff zu einem Disulfid reduzieren. Dieses wird durch das bei der Reaktion freiwerdende Brom zugleich substituiert, und das Endprodukt ist das 2′-Äthoxy-5,4′dimethoxy-4-brom-diphenylsulfon-2-disulfid von folgender Formel:



Die Stellung der Bromatome ist auch hier nicht bewiesen.

1) Fries u. Vogt, Ann. d. Ch. 381, 330 (1911).

Die nun folgenden Ausführungen behandeln den Kernpunkt meiner Untersuchungen, nämlich die Salzbildung des Dimethoxythianthrens.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Dimethoxythianthren sehr leicht mit reiner, tiefblauer Farbe auf. Schon dieser Umstand deutet darauf hin, dass die eingangs ausgesprochene Erwartung hinsichtlich des „positivierenden" Einflusses der Methoxygruppen sich bestätigt, denn diese Leichtlöslichkeit stellt das Dimethoxythianthren in ausgesprochenen Gegensatz zum Thianthren selbst, das sich sehr langsam in Schwefelsäure löst. Das Dimethoxythianthren ist in dieser Beziehung vielmehr dem Thianthrenmonosulfoxyd zu vergleichen, das ebenfalls einen viel ausgeprägteren „basischen" Charakter zeigt als das Thianthren.[1]) Verdünnt man die blaue, schwefelsaure Lösung des Dimethoxythianthrens mit Wasser, so tritt viel langsamer Entfärbung ein als beim Thianthren, dessen schwefelsaure Lösungen schon bei kurzem Stehen an feuchter Luft oberflächlich zersetzt werden. Es ist also offenbar, dass das schwefelsaure Salz des Dimethoxythianthrens gegen Hydrolyse weit beständiger ist als das des Thianthrens, und vorgreifend mag bemerkt werden, dass diese grössere Beständigkeit alle von mir untersuchten Salze des Dimethoxythianthrens auszeichnet.

Lässt man die blaue, schwefelsaure Lösung von Dimethoxythianthren etwa einen Tag lang an feuchter Luft stehen, oder gibt man vorsichtig Wasser hinzu, so beginnt das Sulfat in wundervollen, prächtig bronzeglänzenden, violetten Blättchen auszukrystallisieren. Die Krystalle lassen sich in geeigneter Weise von der stark sauren Lösung trennen und durch Waschen mit Eisessig von anhaftender Schwefelsäure befreien und trocknen. Die schwefelsaure Verbindung zeigt aber erst dann einen konstanten Gehalt an Säure, wenn sie einigemale mit warmem Eisessig behandelt wird. Dieses hartnäckige Festhalten

1) Vgl. Fries u. Vogt, a. a. O.

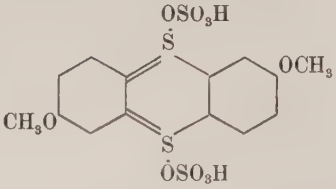
von überschüssiger Säure deutet darauf hin, dass diese im Molekül „komplex“ gebunden wird, eine Erscheinung, die auch beispielsweise in der Triphenylmethanreihe beobachtet wurde.[1])

In reinem Zustande enthält das Sulfat auf ein Molekül Dimethoxythianthren ein Molekül Schwefelsäure. Gegen Wasser ist es wegen seiner Schwerlöslichkeit außerordentlich beständig. Seinen salzartigen Charakter offenbart es aber dadurch, dass es in starker, wässriger Salzsäure, die die Hydrolyse zurückdrängt, mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Ebenso löst es sich in Ameisensäure ($s = 1, 22$) mit der gleichen Farbe, die selbst beim Kochen keine Veränderung erleidet und mehrere Tage an der Luft haltbar ist, ein Zeichen, dass hier nur sehr langsam Hydrolyse eintritt. Gegen kochenden wässrigen Eisessig ist das Salz weniger beständig.

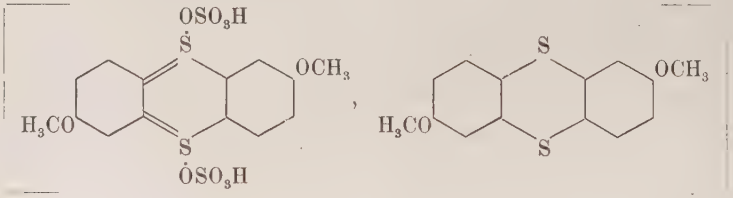
Aus Jodkalium setzt das Sulfat Jod in Freiheit. Ich bestimmte daher seinen Oxydationswert, indem ich gewogene Mengen des Salzes mit Jodkalium umsetzte und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrierte. Es ergab sich, dass auf ein Grammmolekül Dimethoxythianthren ein Grammatom Jod in Freiheit gesetzt wird. Nach der Umsetzung mit Jodkalium ist die Verbindung in Dimethoxythianthren zurückverwandelt. Auch andere Reduktionsmittel, wie z. B. Zinnchlorür, bewirken diese Umwandlung. Schon der Umstand, dass das Sulfat oxydierend wirkt, zeigt deutlich, dass von einer „Halochromie“ bei seiner Bildung nicht die Rede sein kann. Ein Komplex, der durch einfachen Zusammentritt von Dimethoxythianthren und Säure ohne anderweitige Veränderungen entsteht, kann keine Oxydationswirkungen besitzen. Es muss also die Auflösung des Dimethoxythianthrens in Schwefelsäure von einem Oxydationsprozess begleitet werden. Dass dies in der Tat der Fall ist, wurde durch die Beobachtung bestätigt, dass beim Lösen des Dimethoxythianthrens in Schwefelsäure ein intensiver Geruch nach schwefliger Säure sich bemerkbar macht.

1) Gomberg u. Cone, Ann. d. Ch. 370, 142 (1909).

Die beschriebenen Erscheinungen lassen sich nur mit einer chinoiden Formulierung des Sulfates vereinbaren. Man könnte daran denken, dass man es hier mit einer dem eingangs erwähnten, orthochinoiden Thianthrendichlorid (a) analog gebauten Verbindung zu tun habe.

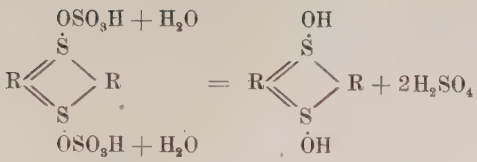


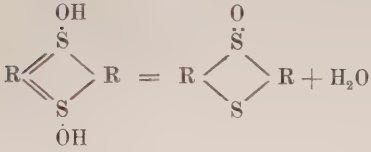
Mit einer derartigen Annahme steht jedoch der Oxydationswert des Sulfates im Widerspruch, da er nur die Hälfte des für holochinoides Salz verlangten Wertes beträgt. Es bleibt also nur noch die Möglichkeit, das blaue Dimethoxythianthrensulfat halbchinoid zu formulieren:



Damit ist dann auch eine Erklärung der ausserordentlich tiefen Farbe dieser Verbindung gefunden.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der obigen Formulierung fand ich bei der Untersuchung der durch Hydrolyse aus dem Sulfat entstehenden Produkte. Ein derartiges halbchinoides Salz muss durch Hydrolyse in ein Gemisch von nahezu gleichen Teilen Dimethoxythianthren und dessen Monosulfoxyd zerfallen. Das Sulfoxyd hat man sich aus dem als primäres Produkt anzunehmenden, chinoiden Disulfoniumhydroxyd durch Wasserabspaltung entstanden zu denken.



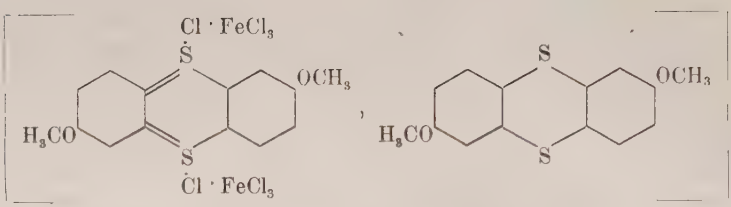


Ich fand diese Folgerung vollkommen bestätigt. Aus dem durch Hydrolyse entstehenden Gemisch konnte ich beide Komponenten isolieren. Die quantitative Bestimmung des Sulfoxyds führte zu dem erwarteten Resultat. Ich führte sie in der Weise aus, dass ich gewogene Mengen des Gemisches bei Anwesenheit starker Salzsäure mit Jodkalium umsetzte. Unter diesen Bedingungen wird das Sulfoxyd durch den entstehenden Jodwasserstoff reduziert unter Abscheidung von Jod, dessen Menge ich titrimetrisch bestimmte.

Die Untersuchung dieses tiefgefärbten Dimethoxythianthrensulfates führt somit zu dem Ergebnis, dass seiner Bildung ein Oxydationsprozess zu Grunde liegt. Es wär danach anzunehmen, dass die Einwirkung anderer zur Salzbildung befähigter Oxydationsmittel, beispielsweise Eisenchlorid, auf Dimethoxythianthren zu ähnlichen, gefärbten Produkten führen würde, und dies ist tatsächlich der Fall.

Ich behandelte das Dimethoxythianthren mit überschüssigem Eisenchlorid und erhielt ein ebenfalls tiefblau gefärbtes Doppelsalz, das auf ein Mol Dimethoxythianthren ein Mol Eisenchlorid enthält. Es zeigt dieselbe Beständigkeit wie das halbchinoide Sulfat. Durch Reduktionsmittel wird die Metallverbindung gleichfalls zum Dimethoxythianthren reduziert. Ebenso liefert sie durch Hydrolyse ein Gemisch von Dimethoxythianthren und seinem Monosulfoxyd. Man kommt also zu dem Schluss,

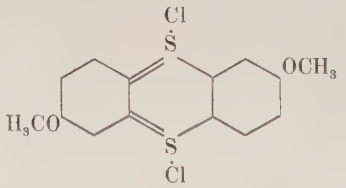
dass auch dem Doppelsalz eine halbchinoide Formel entspricht:



Eine diesen halbchinoiden Salzen ganz analoge Reihe von Verbindungen erhielt ich durch Einwirkung von Halogen auf Dimethoxythianthren.

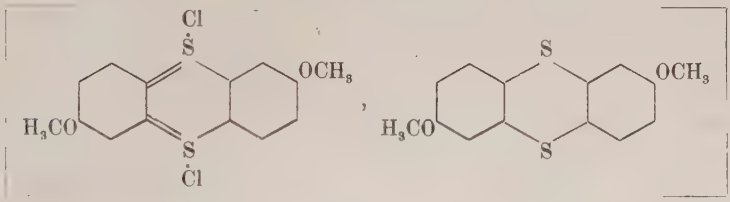
Nach den Ergebnissen beim Thianthren selbst hätte man erwarten sollen, dass die Einwirkung von Chlor zu einer chinoiden Verbindung von folgender Formel führen würde:

b.



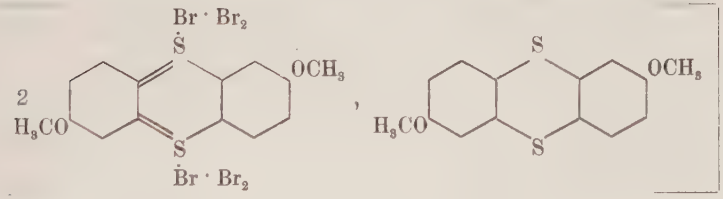
Diese Erwartung trifft aber nicht zu. Man erhält durch Behandeln des Dimethoxythianthrens mit Chlor und Brom auch tiefblau gefärbte, oft prächtig bronzeglänzende Produkte, die schon äußerlich dem Sulfate gleichen und sich diesem auch in ihrem chemischen Verhalten völlig zur Seite stellen. Das blaue Chlorid zeigt in allen Punkten vollkommene Analogie mit der schwefelsauren Verbindung. Bei der Hydrolyse liefert es ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Dimethoxythianthren und seinem Monosulfoxyd. Reduktionsmittel führen das Chlorid in Dimethoxythianthren zurück, und sein Oxydationswert wurde ebenfalls gleich einem Grammatom Jod auf ein Grammmol Dimethoxythianthren gefunden, so dass man hier

ganz unabhängig zu einer dem Sulfat analogen, halbchinoiden Formel gelangt:

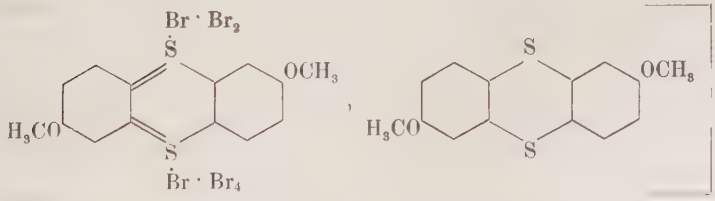


Bei dem Bromid dagegen könnte man im Zweifel sein, wie man es zu formulieren hat, da es ein Perbromid ist. Nach den Ergebnissen der Analyse enthält es auf ein Mol Dimethoxythianthren zwei Mole Brom. Durch Behandeln mit Reduktionsmitteln erhält man die Ausgangsverbindung zurück. Der Oxydationswert des Bromides beläuft sich auf zwei Mole Jod, bezogen auf ein Mol Dimethoxythianthren. Folgende beiden Formeln passen sich diesen Bedingungen an:

(I)

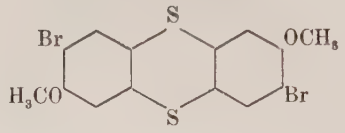


(II)



Nach der ersten Formulierung wäre das Bromid $^2/_3$-chinoid, nach der zweiten in Übereinstimmung mit den übrigen Salzen halbchinoid.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Formeln könnte möglich erscheinen durch quantitative Bestimmung des bei der Hydrolyse entstehenden Sulfoxyds, falls nicht das überschüssige Brom den Rest des Dimethoxythianthrens oxydieren würde. Diese Möglichkeit wird jedoch illusorisch, da man, um völlige Zersetzung des Perbromides zu bewirken, mit verdünnter Essigsäure erwärmen muss, wodurch Kernsubstitution bewirkt wird. Man erhält dann glatt Dibromdimethoxythianthren, für das mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Formel in Betracht kommt:



Dasselbe Dibromsubstitutionsprodukt erhält man, wenn man das Perbromid auf Temperaturen über 100° erhitzt.

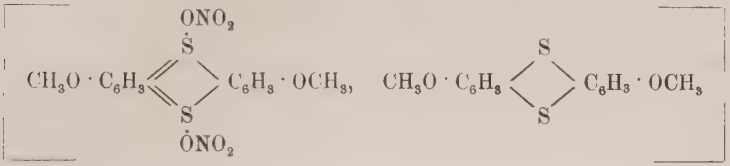
Ich bevorzuge die zweite Formel (II) für das Perbromid, wegen ihrer Analogie mit den übrigen halbchinoiden Salzen.

Die Bildung dieser halbchinoiden Halogenide verläuft übrigens nicht in glatter Reaktion. Ein Teil des Halogens wird stets verbraucht zur weiteren Oxydation des Dimethoxythianthrens zum Disulfoxyd, das ich aus den Mutterlaugen isolieren konnte.

Trotzdem habe ich den Versuch gemacht, berechnete Mengen Chlor zur Einwirkung zur bringen, um vielleicht die dem Thianthrendichlorid (a) entsprechende holochinoide Verbindung (b) zu erhalten. Der Erfolg war, wie zu erwarten, negativ. Das halbchinoide Chlorid scheidet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit aus den Lösungen aus, und der Rest des Chlors wird zu den erwähnten Nebenreaktionen verbraucht.

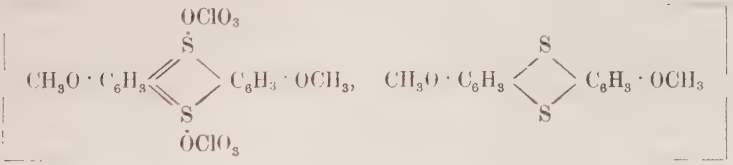
Die vorstehenden Ausführungen ergeben mit Sicherheit das Resultat, dass man es bei den tiefblau gefärbten Verbindungen des Dimethoxythianthrens mit halbchinoiden Salzen zu tun hat. Die bei der Besprechung des Dimethoxythianthren-

monosulfoxyds erwähnten Farberscheinungen mit verdünnter Salpetersäure können nun nicht mehr zweifelhafter Natur sein. Auch hier hat man primär die Bildung eines halbchinoiden Nitrats anzunehmen,



das durch verdünnte Essigsäure sofort hydrolysiert wird unter Bildung von Sulfoxyd und Dimethoxythianthren. Dieses wird durch die weitere Einwirkung von Salpetersäure in der gleichen Weise verändert, bis schliesslich alles Dimethoxythianthren in Sulfoxyd verwandelt ist. Eine derartige Reaktionsweise macht auch die überraschend leichte Oxydierbarkeit des Dimethoxythianthrens verständlich.

Auch 60prozentige Überchlorsäure gibt mit Dimethoxythianthren jene charakteristische, tiefe Blaufärbung. Das halbchinoide Perchlorat selbst

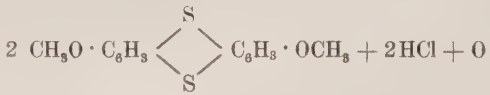


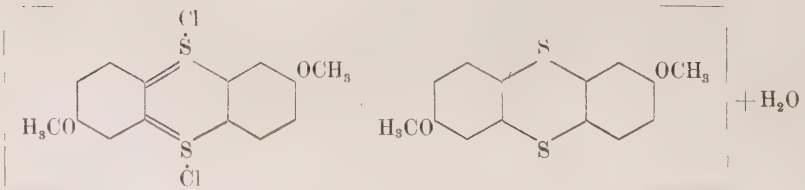
konnte ich allerdings unter den angewandten Bedingungen nicht isolieren.

Es sei an dieser Stelle darauf nochmals hingewiesen, dass der Bildung dieser chinoiden Derivate des Dimethoxythianthrens eine partielle Oxydation voraufgehen muss. Bei den bisher besprochenen Salzen ist eine solche Oxydation nicht weiter auffällig, da sie sämtlich mit oxydierenden Agenzien hergestellt sind. Nun bildet aber das Dimethoxythianthren auch mit Substanzen, die keine Oxydationswirkungen besitzen, wie

z. B. Trichloressigsäure und Aluminiumchlorid, tiefblau gefärbte Verbindungen. Das Aluminiumchloriddoppelsalz konnte ich, allerdings nicht unzersetzt, isolieren; aber es gelang mir, unter seinen Zersetzungsprodukten mit Wasser Dimethoxythianthrenmonosulfoxyd sicher nachzuweisen. Es geht daraus hervor, dass auch diese gefärbten Verbindungen zweifellos chinoider Natur sind. Damit erhebt sich aber die Frage, wie die zu ihrer Bildung erforderliche Oxydationswirkung zu erklären ist. Die Antwort lautet, dass man hier unbedenklich den Luftsauerstoff als oxydierendes Agens ansprechen darf, wie ich durch folgenden, nach dem Vorgange von Wieland[1]) in der Reihe der Perazine angestellten Versuch zeigen kann.

Behandelt man nämlich das Dimethoxythianthren in Eisessiglösung mit trockener, gasförmiger Salzsäure, indem man gleichzeitig Luft durch die Lösung leitet, so tritt nach kurzer Zeit jene intensive Blaufärbung ein, die die Bildung des halbchinoiden Chlorids anzeigt.

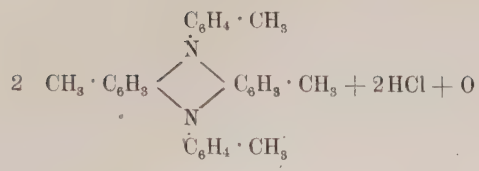


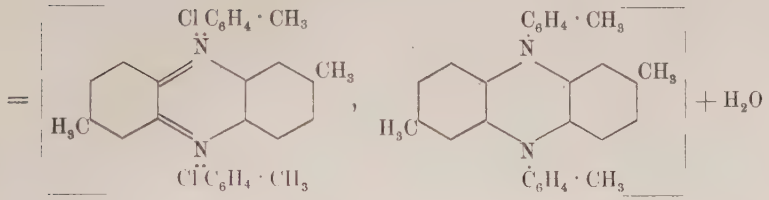


Setzt man jedoch der Lösung etwas Reduktionsmittel, z. B. Zinnchlorür, zu, so bleibt die Blaufärbung aus.

Dieser Versuch verläuft völlig analog dem von Wieland mit dem Ditolyl-dihydro-tolazin ausgeführten, das bei Gegenwart von Luftsauerstoff mit Salzsäure ein halbchinoides Perazoniumchlorid bildet:

1) Wieland, B. 46, 3299 (1913).



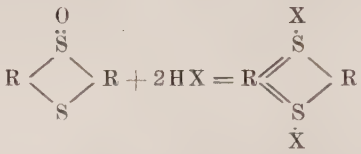


während bei völligem Ausschluss von Luft die Bildung dieses Salzes ausbleibt. Auf die Gleichartigkeit im Aufbau der beiden halbchinoiden Chloride sei noch besonders hingewiesen.

Der Gedanke lag nahe, zu versuchen, die halbchinoiden Salze des Dimethoxythianthrens zu holochinoiden weiter zu oxydieren, zumal ja vom Thianthren selbst ein holochinoides Derivat (a) isoliert ist. Trotz vieler Bemühungen gelang es mir jedoch nicht, diesen Gedanken zu verwirklichen. Die experimentelle Ausführung scheitert an der Schwerlöslichkeit der halbchinoiden Derivate in trockenen Lösungsmitteln. Die Einwirkung von Salpetersäure ruft anscheinend tiefergehende Veränderungen der halbchinoiden Substanzen hervor. Ich erhielt zwar rotbraun gefärbte Lösungen, konnte aber daraus das gesuchte holochinoide Produkt auf keine Weise isolieren. Ebenso misslang der Versuch, das halbchinoide Sulfat in ameisensaurer Lösung mit Eisenchlorid, Chinon oder Chlor zu oxydieren. Obwohl die holochinoiden Derivate sich nicht isolieren liessen, so kann es doch kaum zweifelhaft sein, dass sie in Lösung vorübergehend existieren. Gibt man nämlich zu der blauen, schwefelsauren Lösung von wenig Dimethoxythianthren einen Tropfen starker Salpetersäure, so schlägt die Farbe der Lösung sofort in Rotviolett um. Dasselbe

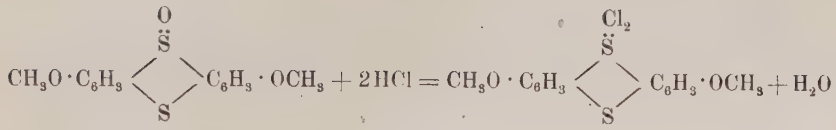
erreicht man durch Einleiten von Chlor in die blaue, schwefelsaure Lösung. Die roten Lösungen nehmen aber nach einigem Stehen an der Luft wieder die ursprüngliche, blaue Farbe an. Diese letzteren Erscheinungen gleichen durchaus dem Farbumschlag, den die rotvioletten Lösungen des Dimethoxythianthrenmonosulfoxyds in Schwefelsäure bei längerem Stehen an der Luft erleiden.

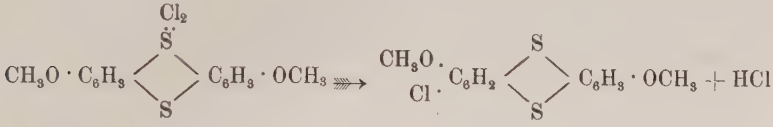
Ich habe demgemäss mein Augenmerk auf die Reaktion dieses Sulfoxyds mit Säuren gerichtet, da ja hier die Möglichkeit zur Bildung holochinoider Salze nach folgendem Schema gegeben ist:



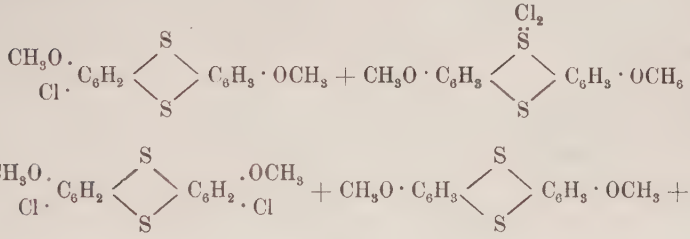
Ich erwähnte schon eingangs, dass beim Thianthrenmonosulfoxyd die Einwirkung von Salzsäure in der Tat in diesem Sinne verläuft.

Behandelt man das Dimethoxythianthrenmonosulfoxyd mit trockenem Salzsäuregas, so tritt nach einiger Zeit wieder die für die vorher besprochenen, halbchinoiden Verbindungen typische tiefe Blaufärbung ein, und bald erfolgt die Abscheidung eines ebenso tief gefärbten Chlorids, das seinem Oxydationswert und dem sonstigen Verhalten nach ebenfalls halbchinoid formuliert werden muss. Von dem aus Dimethoxythianthren und Chlor erhaltenen blauen Chlorid unterscheidet es sich lediglich dadurch, dass es wechselnde Mengen Halogen im Kern enthält. Die Bildung eines halbchinoiden Salzes aus dem Sulfoxyd kann nur unter der Bedingung erfolgen, dass eine partielle Reduktion des Sulfoxyds vorausgeht. Diesen Reduktionsvorgang darf man sich vielleicht so vorstellen, dass das primär aus dem Sulfoxyd mit Salzsäure entstandene Sulfidchlorid Kernsubstitution erleidet:

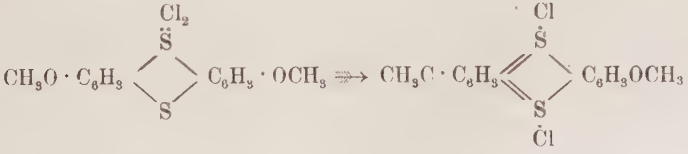




Das so gebildete Monochlordimethoxythianthren kann durch ein weiteres Molekül Sulfidchlorid zum Dichlorprodukt chloriert werden, so dass dann Dimethoxythianthren in der Lösung vorhanden ist:



Nun kann die Bildung des halbchinoiden Salzes erfolgen, indem sich das aus dem Sulfidchlorid hervorgehende holochinoide Chlorid



mit dem Dimethoxythianthren zusammenlagert. Es kann aber auch das primär durch Reduktion gebildete Monochlordimethoxythianthren an dem Aufbau des halbchinoiden Moleküls teilnehmen. In Wirklichkeit verlaufen wohl beide Reaktionen nebeneinander her, und so ist es auch verständlich, dass das

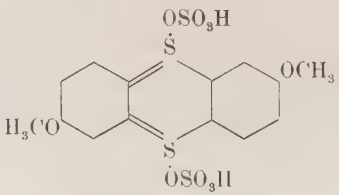
entstandene halbchinoide Salz wechselnde Mengen Chlor im Kern enthält.

Das Ergebnis dieses Versuches ist recht auffällig, denn es zeigt, dass das erwartete holochinoide Chlorid (b) höchstens eine vorübergehende Existenz haben kann. Man darf daraus schliessen, dass die dem halbchinoiden Salz zu Grunde liegende Base, wohl wegen ihrer grösseren Basizität, die stabilere ist.

Auch mit Acetylchlorid erhält man im Gegensatz zum Thianthrenmonosulfoxyd, wobei das holochinoide Dichlorid (a) gebildet wird,[1]) beim Dimethoxythianthrenmonosulfoxyd nur das tiefblaue, halbchinoide Chlorid.

Sämtliche Versuche, die ich anstellte, um mit Bromwasserstoff oder Acetylbromid, ausgehend vom Dimethoxythianthrenmonosulfoxyd, zu chinoiden Salzen zu gelangen, schlugen fehl. Es wird immer Brom frei unter Rückbildung des Dimethoxythianthrens.

In der violettroten Lösung des Sulfoxyds in Schwefelsäure hat man jedoch sehr wahrscheinlich das holochinoide Sulfat anzunehmen:



Dass aber auch unter diesen Bedingungen die Existenz der holochinoiden Form nur eine labile ist, ergibt sich aus der Tatsache, dass die rote Lösung beim Stehen an der Luft allmählich, und zwar ausgehend von der Oberfläche, die tiefblaue Farbe der Dimethoxythianthrenlösung annimmt. Zersetzt man die umgewandelte Lösung mit Wasser, so erhält man in der Tat ein Gemisch von Dimethoxythianthren und dem Monosulfoxyd. Es ist also in der schwefelsauren Lösung mit

1) Mündl. Mitteil. des Herrn Dr. Vogt.

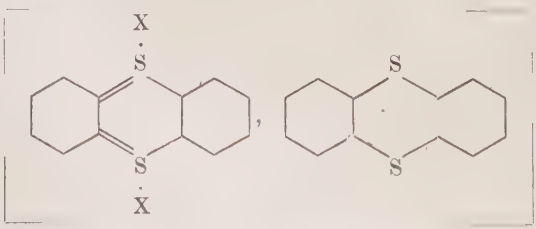
der Zeit ebenfalls eine partielle Reduktion des Sulfoxyds eingetreten unter Bildung des beständigeren, halbchinoiden Salzes. Die an sich recht auffällige Reduktion verläuft hier wohl auf Kosten eines geringen Anteiles, der weiter oxydiert wird. Man erhält nämlich bei der Hydrolyse, auch wenn man von reinstem Sulfoxyd ausgegangen ist, geringe Mengen eines amorphen, rötlich gefärbten Produktes, das durch Reduktionsmittel entfärbt wird. Die Natur dieses Oxydationsproduktes konnte ich bisher, seiner geringen Mengen wegen, nicht ermitteln.

Nachdem meine Untersuchungen über die Salzbildung des Dimethoxythianthrens die vorliegenden Ergebnisse gefördert hatten, drängte sich der Gedanke auf, dass die Reaktion des Thianthrens selbst mit Säuren und Metallsalzen einen analogen Verlauf nehmen müsste. da die Farberscheinungen hier ganz die gleichen sind wie beim Dimethoxythianthren. Schon aus früheren Beobachtungen war es bekannt, dass das Thianthrenmonosulfoxyd in schwefelsaurer Lösung in das Thianthren verwandelt wird. Aus der schwefelsauren Lösung des letzteren und aus seinem Eisenchloriddoppelsalz erhielten Fries und Vogt nur unverändertes Thianthren zurück. Nach den Beobachtungen, die ich beim Dimethoxythianthren gemacht habe, wobei die quantitativen Untersuchungen ergaben, dass jedesmal nur ein Teil des Dimethoxythianthrens unverändert zurückgewonnen, der Rest aber zum Sulfoxyd oxydiert wird, war es wahrscheinlich, dass man bei den entsprechenden Versuchen in der Thianthrenreihe das entstandene Monosulfoxyd übersehen hatte. Dies ist in der Tat der Fall. Auch die schwefelsauren Lösungen des Thianthrens und seine Metalldoppelsalze liefern bei der Hydrolyse Gemische von Thianthren und dessen Monosulfoxyd. Dass diese Tatsache den früheren Beobachtungen entging, beruht wohl darauf, dass das Thianthrenmonosulfoxyd genau so wie das Sulfoxyd des Dimethoxythianthrens bei der Hydrolyse teilweise in den stark sauren, wässrigen Lösungen verbleibt, aus denen es durch Ausäthern gewonnen werden kann. Der in dem ausgefällten Thianthren

befindliche Rest des Sulfoxyds entzog sich deshalb der Beobachtung, weil man stets das ausgefällte Produkt aus Eisessig umkrystallisierte. Bei dieser Operation verbleibt das Sulfoxyd wegen seiner grösseren Löslichkeit wiederum in den Eisessigmutterlaugen, und man gewinnt so schliesslich reines Thianthren. Die auffällige, oft bestätigte Wahrnehmung, dass das wässrige Filtrat bei der Hydrolyse der Schwefelsäurelösung des Thianthrens aus Jodkalium Jod in Freiheit setzt, ist nicht, wie Fries und Volk vermuteten, auf Superoxydbildung zurückzuführen, sondern es ist lediglich die Reaktion des in der stark sauren Lösung vorhandenen Thianthrenmonosulfoxyds.

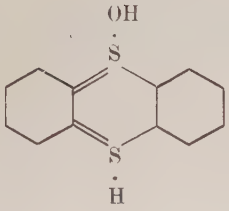
Dass der Vorgang der Auflösung des Thianthrens in Schwefelsäure genau der gleiche ist wie beim Dimethoxythianthren, d. h. also, dass auch hier ein Oxydationsprozess mitspielt, geht daraus hervor, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thianthren ebenfalls Schwefeldioxyd gebildet wird. Hier verläuft allerdings der Lösungs- und damit der Oxydationsvorgang ungleich langsamer als beim Dimethoxythianthren. Ich habe Mengen von einem Gramm Thianthren mit 75 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mindestens einen Tag lang geschüttelt, bevor eine merkliche Menge in Lösung ging und ein intensiver Geruch nach schwefliger Säure auftrat.

Es ergibt sich so der Schluss, dass die tiefblaue Farbe, die das Thianthren in schwefelsaurer Lösung und den Lösungen anderer Säuren zeigt, auf die Bildung halbchinoider Salze zurückzuführen ist.



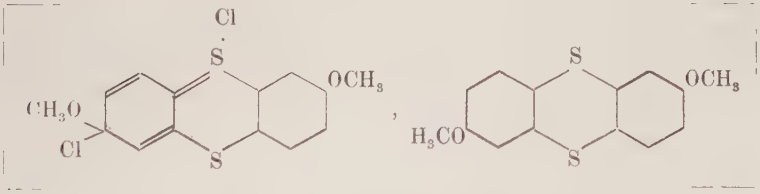
Das gleiche gilt auch für die gefärbten Metallsalzverbindungen.

Hiernach darf man die Salze jedenfalls nicht auf die einsäurige Base



beziehen, wie Fries und Vogt es vermutungsweise getan haben.

Durch den Nachweis der völligen Gleichartigkeit der tiefgefärbten Salze des Thianthrens und des Dimethoxythianthrens darf auch die in den früheren Ausführungen stillschweigend angenommene ortho-chinoide Formulierung der Derivate des Dimethoxythianthrens als gesichert gelten. Da für die chinoiden Derivate des Thianthrens selbst nur die ortho-chinoide Struktur in Frage kommt, so ist nicht anzunehmen, dass den gleichgefärbten Verbindungen des Dimethoxythianthrens eine andere Konstitution zu Grunde liegt, obwohl hier eine para-chinoide Struktur an sich möglich erscheint:

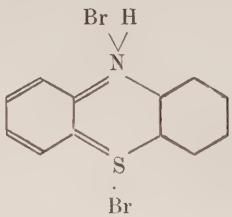


Eine derartige Verbindung müsste jedoch nach allgemeinen Erfahrungen leicht Methylchlorid abspalten, was ich nie beobachten konnte.

Auch zeigt ein rein qualitativer Vergleich der Absorptionsspektren der schwefelsauren Lösungen von Thianthren und Dimethoxythianthren keinen wesentlichen Unterschied im Cha-

rakter der Absorption, so dass jedenfalls vorläufig nichts gegen die ortho-chinoiden Formeln spricht.

Vergleicht man die Resultate meiner Untersuchungen über die Bildung chinoider Derivate der Thianthrene mit den Verhältnissen in der Reihe des Thiazins und weiterhin des Phenazins,[1]) so ist die ausgesprochene Analogie im Verhalten dieser Verbindungen nicht zu verkennen. In allen diesen Reihen werden aus farblosen Substanzen mit Oxydationsmitteln gefärbte, chinoide Salze gebildet, und im einzelnen sind die entstehenden, farbigen Produkte oft völlig gleich gebaut. Ich verweise beispielsweise auf das früher erwähnte Ditolylperazoniumchlorid Wielands, und weiterhin auf das von Pummerer und Gassner[2]) untersuchte Thiodiphenylamin-dibromid,



das durchaus dem Thianthrendichlorid (a) entspricht und ganz analog, durch Addition eines Moleküls Brom an Thiodiphenylamin, gebildet wird. Man darf also auch das Thianthren als „Leukoverbindung chinoider Substanzen“ ansprechen, in demselben Sinne, in dem Kehrmann diese Worte auf das Phenazin und das Thiodiphenylamin anwandte.[3])

---

1) Vgl. z. B. Kehrmann, Ann. d. Ch. 322, 1 u. s. f. (1902) B. 39, 914 u. s. f. (1907). Hantzsch, B. 33. 2143 u. s. f. (1905). Fischer und Hepp, B. 38. 3437 u. s. f. (1905).

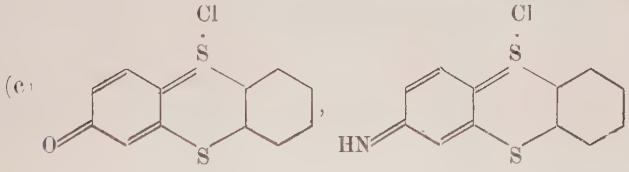
2) Pummerer u. Gassner, B. 46, 2312 (1913).

3) Kehrmann, Ann. d. Ch. 322, 1 u. s. f. (1902).

Gewiss darf man nicht übersehen, dass die Beständigkeit der chinoiden Derivate in der Thianthrenreihe, soweit das bis jetzt vorliegende Material eine Beurteilung erlaubt, recht erhebliche Unterschiede gegenüber den andern Reihen aufweist, was ohne Zweifel auf den weniger ausgeprägten „basischen Charakter" des Thianthrenmoleküls zurückzuführen ist. Aber diese Abweichungen sind durchaus nicht grundlegender Natur.

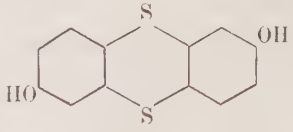
Dieses Ergebnis reizt unbedingt zu Versuchen, auch in der Thianthrenreihe der Darstellung echter Farbstoffe näher zu treten, und es erscheint jedenfalls nicht ausgeschlossen, auf diesem Wege eine Lösung der Frage nach der Konstitution einzelner technischer Schwefelfarbstoffe zu finden.

Von Vogt[1]) wurde schon die Vermutung ausgesprochen, dass Farbstoffe aus Thianthrenen von folgendem Typus



gewiss möglich, und vielleicht ausgehend von Oxy- oder Amidothianthrenen zu erhalten seien. Ich habe mich mit der experimentellen Verwirklichung dieses Gedankens beschäftigt, ohne indes, wie ich vorausschicken will, das gesteckte Ziel zu erreichen.

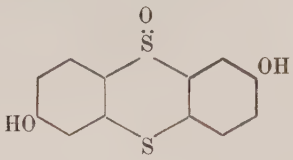
Aus dem Dimethoxythianthren erhielt ich durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in glatter Reaktion das 3, 7-Dioxythianthren,



1) W. Vogt, Diss. Marburg (1911).

das als geeignetes Ausgangsprodukt zur Darstellung einer chinoiden Verbindung vom Typus der Formel (c) erscheint.

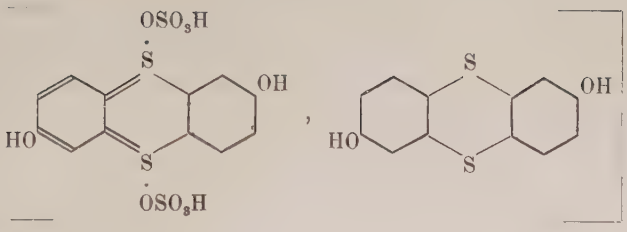
Zur weiteren Charakterisierung des Dioxythianthrens stellte ich seine Diacetylverbindung $C_{16}H_{12}O_4S_2$ und das Monosulfoxyd dar.



Das Sulfoxyd konnte ich nur durch Oxydation des Dioxythianthrens mit berechneten Mengen Perhydrol erhalten. Die Einwirkung von Salpetersäure ruft, wie zu erwarten war, selbst in starker Verdünnung sofort Nitrierung hervor. Überhaupt ist das Dioxythianthren gemäss dem allgemeinen Verhalten von Phenolen sehr leicht substituierbar. So erhält man z. B. mit Halogenen glatt Tetrahalogenide, während das Thianthren selbst unter gleichen Bedingungen nur ein Disubstitutionsprodukt liefert, und auch das nicht leicht.

Die Farberscheinungen des Dioxythianthrenmonosulfoxyds mit Schwefelsäure sind die gleichen wie die der entsprechenden Dimethoxyverbindung.

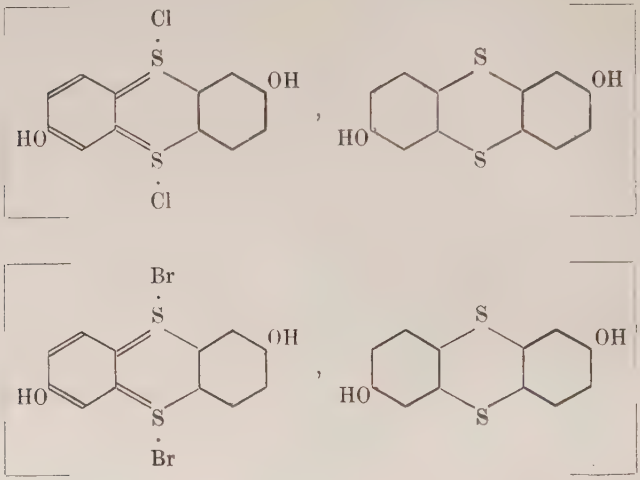
Beim Studium chinoider Abkömmlinge des Dioxythianthrens zeigte es sich, dass dieses sich gegenüber Oxydationsmitteln völlig analog dem Dimethoxythianthren verhält. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Dioxythianthren ebenfalls mit reiner, tiefblauer Farbe und unter Entwicklung von Schwefeldioxyd auf. Aus den Lösungen lässt sich in der gleichen Weise ein prächtig krystallisiertes Sulfat isolieren, das in seiner Farbe, seinem Oxydationswert und Säuregehalt keinen Unterschied gegenüber dem halbchinoiden Sulfat des Dimethoxythianthrens aufweist. Ohne Zweifel kommt daher auch jener Verbindung eine ortho-halbchinoide Konstitution zu:



Es ist mir jedoch nicht gelungen, dieses Salz durch Hydrolyse in ein Gemisch von Dioxythianthren und seinem Monosulfoxyd zu zerlegen. Man erhält bei dieser Operation ein amorphes Produkt von schmutziggrauer Farbe, das auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Zunächst vermutete ich, dass hier vielleicht eine, in irgend einer Weise zur Pseudobase umgewandelte, besondere Base des halbchinoiden Salzes vorliegen könnte. Doch müsste die Verbindung dann mit Säuren die halbchinoiden Salze zurückbilden, und das scheint nicht zuzutreffen. In Schwefelsäure löst sich das Produkt kalt nur schwer wieder auf, dagegen erscheint beim Erwärmen auf Wasserbadtemperatur eine blaue Farbe, die aber verschieden ist von der des Dioxythianthrens in Schwefelsäure. Mit gasförmiger Salzsäure erhält man eine schmutziggrüne Färbung. Ich halte es daher für wahrscheinlicher, dass die Substanz weitergehend verändert ist, kann jedoch, trotz mancher Bemühungen, über ihre Natur vorläufig keinen Aufschluss geben. Durch Reduktionsmittel wird das Produkt scheinbar nicht verändert, während man aus dem halbchinoiden Sulfat durch Reduktion das Dioxythianthren zurückerhält.

Durch Einwirkung von Halogen auf Dioxythianthren hoffte ich, eine Verbindung vom Typus der Formel (c) zu erhalten, die voraussichtlich Farbstoffcharakter haben würde. Doch verläuft auch diese Reaktion in der gleichen Weise wie die Oxydation des Dimethoxythianthrens mit Halogen. Man erhält sowohl mit Chlor als mit Brom aus dem Dioxythianthren tiefblau gefärbte Salze, die durch Reduktion das Ausgangsmaterial

zurückliefern und den gleichen Oxydationswert aufweisen, wie die früher besprochenen, tiefgefärbten Verbindungen. Es können daher auch für diese Halogenide nur die folgenden ortho-halbchinoiden Formeln in Betracht kommen.



Das Bromid ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Derivat des Dimethoxythianthrens kein Perbromid.

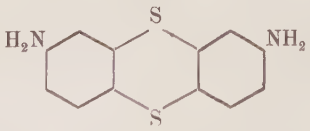
Bei der Hydrolyse liefern diese beiden Salze dasselbe amorphe Produkt wie das halbchinoide Sulfat.

Eisenchlorid wirkt anscheinend in komplizierter Weise auf Dioxythianthren ein. Zwar erhält man in der Kälte hier ebenfalls tiefblaue Lösungen, die ohne Zweifel das halbchinoide Doppelsalz enthalten, isolieren konnte ich es jedoch nicht. Erwärmt man das Dioxythianthren mit überschüssigem Eisenchlorid, so entstehen tiefgrün gefärbte Lösungen, deren Farbe merkwürdiger Weise beim Abkühlen in Braun umschlägt, um in der Hitze wieder zu erscheinen. Es gelang mir bisher nicht, über das Wesen dieser Reaktion Aufklärung zu schaffen. Durch Ausfällen mit Wasser konnte ich aus den grünen Lösungen nur unverändertes Dioxythianthren zurückgewinnen.

Versuche, ausgehend von den blauen, halbchinoiden Salzen des Dioxythianthrens holochinoide Formen und vielleicht auch einen Farbstoff vom Charakter der parachinoiden Formel (c) zu isolieren, zeitigten ebenfalls kein positives Ergebnis.

Es ist auffällig, dass die chinoiden Derivate sowohl des Dimethoxy- als des Dioxythianthrens nur in der orthochinoiden Form zu existieren scheinen. Ich habe nie Anhaltspunkte gefunden, die auf das Vorhandensein para-chinoider Salze hindeuten könnten. Dieser Umstand stellt die chinoiden Verbindungen der Thianthrenreihe in einen gewissen Gegensatz zu den entsprechenden Sauerstoffderivaten des Thiazins, bei denen Pummerer und Gassner[1]) beide Reihen von chinoiden Salzen beobachten konnten. Doch ist zu berücksichtigen, dass auch in der Thiazinreihe die parachinoide Form der Salze von Sauerstoffderivaten die unbeständigere ist, und dass nach den Versuchen der genannten Autoren die ortho-chinoide Phenazthioniumbase die grössere „Basizität" besitzt. Es ist demnach wahrscheinlich, dass nur der weit geringere, „positive" Charakter des Thianthrenmoleküls jenen Unterschied gegenüber der Thiazinreihe bedingt, indem er die Existenz einer para-chinoiden Base bei Sauerstoffderivaten des Thianthrens überhaupt unmöglich macht.

Ich habe dann versucht, ein 3, 6-Diamidothianthren darzustellen:

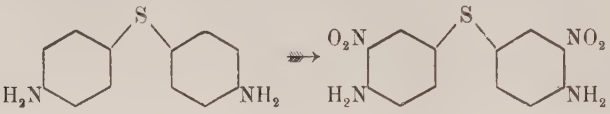


Diese Verbindung würde völlig dem Grundkörper der Safranine und des Methylenblaus entsprechen, und

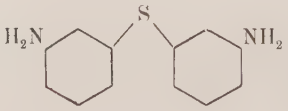
1) Pummerer u. Gassner, a. a. O.

es erscheint daher hier am aussichtsvollsten, zu analogen Farbstoffen des Thianthrens zu gelangen.

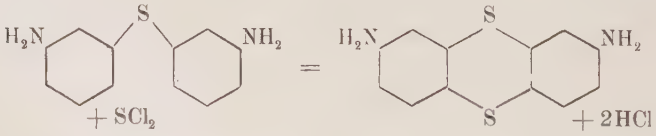
Dieses Diamidothianthren hoffte ich, ausgehend vom Thioanilin von Merz und Weith, auf die folgende Weise zu erhalten. Das Thioanilin sollte durch Nitrierung in eine ortho-Nitro-amidoverbindung übergeführt werden:



Durch Eliminierung der Amidogruppen und darauf folgende Reduktion des m, m-Dinitrodiphenylsulfids hoffte ich, das m, m-Diamidodiphenylsulfid zu erhalten,



in dem die zur Amidogruppe in para-Stellung befindlichen, leicht austauschbaren Wasserstoffatome in ortho-Stellung zum Schwefel stehen. Man kann als sicher annehmen, dass die Einwirkung von Schwefelchloriden auf dieses Diamidosulfid dann in einfacher Reaktion zu dem gewünschten 3, 6-Diamidothianthren führt.



Indessen ist es mir trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen und Beobachtung aller gebotenen Vorsichtsmassregeln auf keine Weise gelungen, die einfache Nitrierung des Thioanilins zu bewirken. Ich habe die ge-

bräuchlichen Nitrierungsmethoden angewendet, erhielt aber stets amorphe oder ölige Produkte neben wasserlöslichen Anteilen. Es gelang mir schliesslich, die wasserlöslichen Substanzen krystallisiert zu erhalten und als p-Nitranilin, bezw. dessen Acetylderivat, zu identifizieren. Als primäres Produkt der Einwirkung von Salpetersäure konnte ich bei einigen Versuchen das p, p-Diacetamido-diphenylsulfoxyd isolieren,

$$Ac \cdot HN \cdot C_6H_4 - \overset{\cdot\cdot}{\underset{O}{S}} - C_6H_4 \cdot NH \cdot Ac$$

das sich mit Bromwasserstoff zum Ausgangsmaterial, dem p, p-Diacetamido-diphenylsulfid, reduzieren liess.

Der Angriff der Salpetersäure erfolgt also hier regelmässig am Schwefel und führt schliesslich zur Spaltung des Moleküls, selbst unter Bedingungen, bei denen durch sorgfältigen Ausschluss von Stickoxyden und Arbeiten bei tiefer Temperatur gewöhnlich ihre oxydativen Wirkungen sehr zurückgedrängt werden. Neuerdings wurde dieses merkwürdige Verhalten von para-substituierten Sulfiden auch beim p, p-Dioxydiphenylsulfid bestätigt.[1])

Ob das m, m-Diamido-diphenylsulfid sich nach der Mauthnerschen Methode aus dem Natriumsalz des m-Amido-benzolmerkaptans und m-Jodanilin darstellen lässt, soll versucht werden.

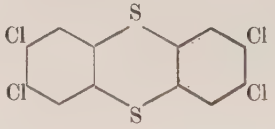
Die Frage, ob das Thianthren als Grundkörper echter Farbstoffe zu betrachten ist, bleibt also vorläufig offen.

Es darf wohl darauf hingewiesen werden, dass hier die ersten chinoiden Schwefelverbindungen vorliegen, bei denen die oft bestrittene, chinoide Bindung von Schwefelatomen als

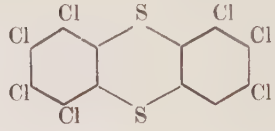
1) Neuere Versuche des Herrn Dr. Vogt, die demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

sicher bewiesen gelten kann, weil hier eine andere Deutung nicht möglich ist.

Im Anschluss an die vorstehenden Erörterungen über Thianthrene, möchte ich auf eine auffällige Reaktion hinweisen, die das Thianthren bei der Behandlung mit Sulfurylchlorid zeigt. Ich beabsichtigte in anderem Zusammenhang die Darstellung von Sulfosäuren des Thianthrens und hoffte, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid zu Sulfochloriden zu gelangen. Es ergab sich jedoch, dass das Sulfurylchlorid lediglich chlorierend auf das Thianthren einwirkt. Aber während man mit Chlor, wie ich schon erwähnte, nur schwierig zu einem Dichlorthianthren gelangt, führt die Einwirkung von Sulfurylchlorid schon in der Kälte spielend leicht zu einem Tetrachlorthianthren,



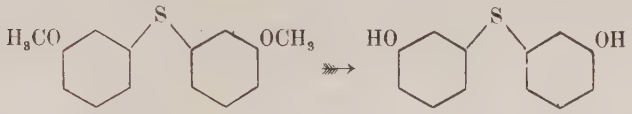
und bei 100° unter Druck zu noch höher substituierten Produkten, aus denen ich eine Heptachlorverbindung isolieren konnte.



Mit wachsendem Halogengehalt zeigen diese Substanzen eine zunehmende Schwerlöslichkeit in Schwefelsäure. Auch sie verhalten sich alkoholischem Kali gegenüber indifferent.

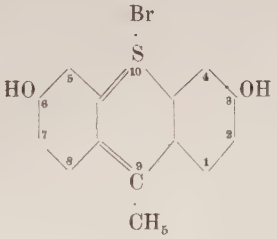
Die Gewinnung des 3, 6-Dioxythianthrens war ursprünglich so geplant, dass das m, m-Dioxydiphenylsulfid mit Schwefelchlorid kondensiert wurde. Das m, m-Dioxydiphenylsulfid hoffte ich aus der von Mauthner dargestellten, entsprechenden Dimethoxyverbindung zu erhalten.

Der Versuch, das m, m-Dimethoxydiphenylsulfid von Mauthner mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung zum m, m-Dioxydiphenylsulfid zu verseifen,

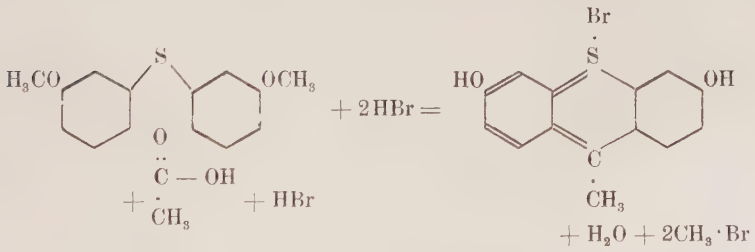


führte aber zu einem unerwarteten Ergebnis: es entsteht das 9-Methyl-3,6-dioxythioxanthenolbromid:

(d)

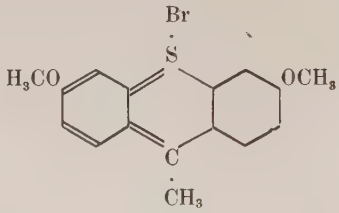


Die Reaktion verläuft summarisch nach folgender Gleichung:



Der Gedanke liegt nahe, dass aus dem Bromwasserstoff und Eisessig zunächst in geringer Menge Acetylbromid entsteht, und dass durch dieses die Kondensation erst zustande kommt. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, dass das m, m-Dimethoxydiphenylsulfid sich mit Acetylbromid schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und leicht kondensiert.

Man erhält jetzt das 9-Methyl-3,6-dimethoxythioxanthenolbromid,



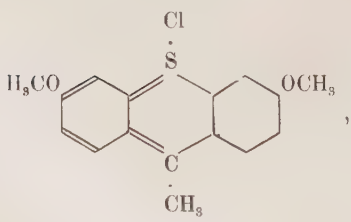
(e)

das dann durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig in das 9-Methyl-3,6-dioxythioxanthenolbromid (d) übergeht.

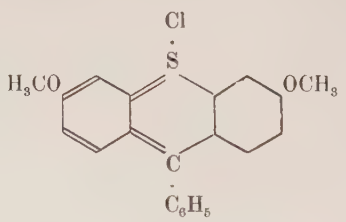
Schneller bewirkt man die Kondensation noch, wenn man dem Gemisch etwas Bromwasserstoff zusetzt.

In analoger Weise reagiert das Mauthnersche Sulfid mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und mit Bromwasserstoff gesättigter Ameisensäure, wobei die entsprechenden Thioxanthenolderivate entstehen:

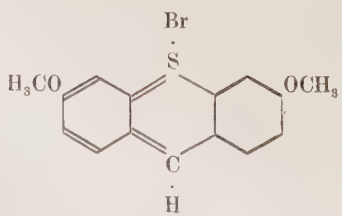
(f)



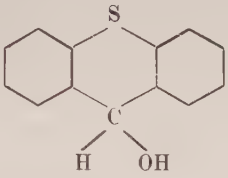
,



,



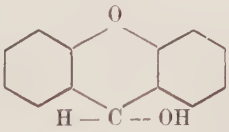
Ebenso bereitet es keine Schwierigkeiten, das Sulfid mit Benzaldehyd und p-Oxybenzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure zur Kondensation zu bringen, so dass man schliessen darf, das m, m-Dimethoxydiphenylsulfid kondensiert sich allgemein mit Carbonylverbindungen zu heterocyklischen Substanzen, deren Grundkörper das Thioxanthenol ist.



Von den Kondensationsprodukten konnten bisher nur zwei etwas eingehender untersucht werden, und zwar das 9-Methyl-3, 6-dimethoxythioxanthenolbromid (e) und das 9-Methyl-3, 6-dioxythioxanthenolbromid (d).

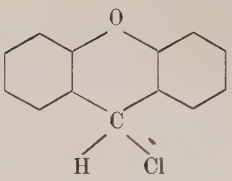
Die über diese Klasse von Verbindungen vorhandene Literatur ist recht bescheiden, während die entsprechenden Sauerstoffisologen vor allem durch die eifrigen Untersuchungen Gombergs[1]) eine etwas eingehendere Charakterisierung erfahren haben.

Nach Gomberg ist das Xanthenol

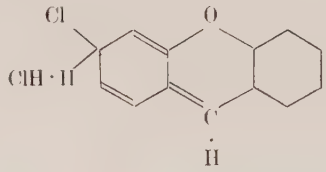


ein Analogon des Triphenylcarbinols und bildet wie dieses zwei Reihen von Halogenverbindungen, einmal das dem Triphenylchlormethan entsprechende farblose Xanthenolchlorid,

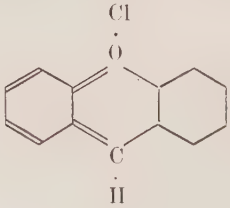
1) Gomberg u. Cone, Ann. d. Ch. 370, 142 (1909), Ann. d. Ch. 376, 201 (1910). Gomberg u. West, C. 1911 II, 1149, C. 1913 I, 272.



und dann durch Addition eines weiteren Moleküls Salzsäure und Tautomerisation zur chinoiden Form gefärbte, saure „Chinocarboniumsalze".



Mit dieser Auffassung wendet sich Gomberg gegen die „Oxoniumtheorie" dieser Salze, die von v. Baeyer[1]), Werner[2]), Decker[3]), Kehrmann[4]) und andern Autoren vertreten wird.

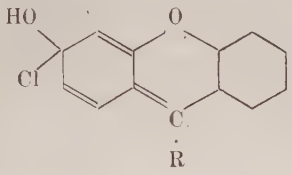


Auch Oxy- und Methoxyderivate des Xanthenols liefern nach Gomberg beide Reihen von Halogenverbindungen, doch ist die Neigung, auch ohne überschüssige Säure die chinoide

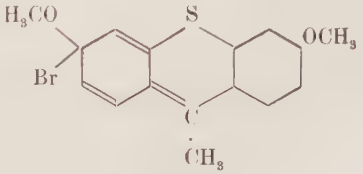
---

1) v. Baeyer, B. 38, 569 (1905), Ann. d. Ch. 372, 97 (1910)
2) Werner, B. 34, 3300 (1901).
3) Decker, B. 41, 2997 (1908), 42, 578 (1909).
4) Kehrmann, B. 44, 3505, (1911), C, 1912, I. 145. Ann. d. Ch. 372, 287 (1910) B. 41, 3440 (1908), 42, 873 (1909)

chinoide Form zu bilden, ausserordentlich gross bei solchen Verbindungen, die in p-Stellung zum Carbinolkohlenstoffatom im Xanthenring eine Oxygruppe enthalten.



Auch für die gefärbten Derivate des Thioxanthenols nimmt Gomberg an, dass sie Chinocarboniumverbindungen seien. Diese Auffassung dürfte sich aber auf Grund der Arbeiten von Decker[1]) und Werner,[2]) und vor allem auf Grund eingehender Untersuchungen von Kehrmann[3]) nicht aufrecht halten lassen. Es spricht vielmehr alles dafür, dass es sich um ortho-chinoide Verbindungen handelt wie in der Reihe des Oxazins und Thiazins, und dieser Ansicht kann auch ich nur beipflichten. Denn das aus m, m-Dimethoxydiphenylsulfid und Acetylbromid entstehende 9-Methyl-3, 6-dimethoxythioxanthenolbromid (e) ist ganz beständig, es spaltet jedenfalls kein Brommethyl ab, was es tun sollte, wenn man es im Sinne von Gomberg als Chinocarboniumverbindung ansehen wollte.

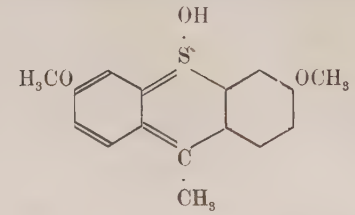


Das 9-Methyl-3, 6-dimethoxythioxanthenolbromid (e) wird als gut krystallisierendes, orangerot gefärbtes Salz

1) Decker, a. a. O.
2) Werner, a. a. O.
3) Kehrmann, a. a. O. u. B. 47, 82 (1914).

erhalten, das vor allem wegen des stark positiven Charakters der ihm zu Grunde liegenden Base (g) Interesse verdient.

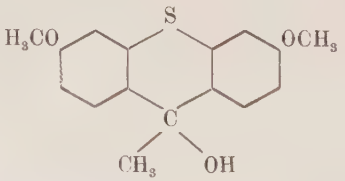
(g)



Das Salz löst sich in Wasser und besser noch in verdünnten Mineralsäuren mit prächtig gelber Fluorescenz. In seiner Beständigkeit gegen Hydrolyse übertrifft es die Thioniumsalze des Dimethoxythianthrens bei weitem. Behandelt man es mit verdünntem Alkali, so erhält man ein rotgefärbtes Produkt, das mit Mineralsäuren in Lösung geht und dabei die entsprechenden Salze zurückliefert. Man hat in dieser Substanz wahrscheinlich die gefärbte, chinoide Base (g) zu erblicken, doch steht ein Beweis für diese Annahme noch aus.

In alkoholischer Lösung mit verdünntem Alkali versetzt, liefert das Bromid ein farbloses Produkt, das auf Zusatz von Mineralsäure die gelb fluorescierende, gefärbte Salzlösung sofort regeneriert. Das farblose Alkaliprodukt darf man wohl als Carbinolbase (h) ansprechen,

(h)



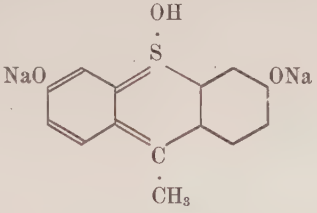
die sich mit Säuren wieder in die chinoide Thioniumbase (g) umlagert; auch hierfür steht der experimentelle Beweis noch aus.

Das 9-Methyl-3, 6-dimethoxythioxanthenolchlorid (f) ist ein orangegelber Körper, der in Lösung ebenfalls fluoresciert. Man erhält ihn auch, indem man der Eis-

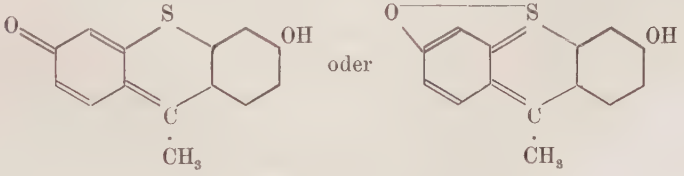
essiglösung der roten, chinoiden Thioniumbase (g) etwas starke Salzsäure zusetzt. Löst man die Base in starker, wässriger Salzsäure, so krystallisiert das Chlorid beim Erkalten in prachtvollen, bläulichviolett schimmernden Krystallen aus.

Das 9-Methyl-3,6-dioxy-thioxanthenolbromid (d) ist dunkelrot gefärbt und löst sich in Wasser und Mineralsäuren mit gelber Fluorescenz. In Alkali löst es sich mit rubinroter Farbe auf. Die verdünnten, alkalischen Lösungen zeigen die gleichen Fluorescenzerscheinungen. Sie enhalten die chinoide Sulfoniumbase (i).

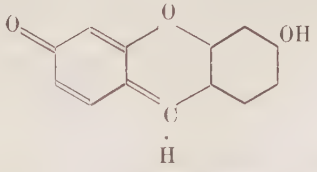
(i)



Neutralisiert man die alkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure, so erhält man ein leuchtend rotes Produkt, das auf Grund seiner Analyse als chinoides Anhydrid der Sulfoniumbase (i) angesprochen werden muss:



Es entspricht den Fluoronen[1]) der Xanthenolreihe.

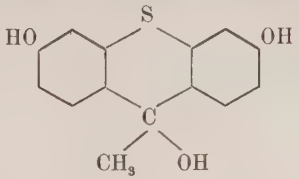


1) Möhlau u. Koch, B. 27, 2887 (1894). Möhlau u. Kahl, B. 31, 266 (1898).

In Wasser löst sich die Verbindung mit roter Farbe auf und wird dabei zur Thioniumbase (i) hydrolysiert, die selbst nicht isolierbar ist. Mit Mineralsäuren bildet die Anhydridbase die gefärbten Salze zurück.

Bei Zusatz von Alkali zu der alkoholischen Lösung des Bromids (d) bildet sich auch hier das farblose Carbinol,

(k)

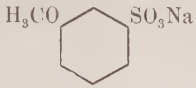


das mit Säuren die gefärbten, chinoiden Salze zurückliefert, doch fehlt auch hier noch der exakte Beweis.

Experimenteller Teil.

I. Dimethoxythianthren und Oxydationsprodukte.

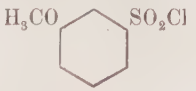
m-Anisolsulfosaures Natrium.



Ein Mol m-Phenolsulfosaures Natrium wird in einem Mol Natriumhydroxyd in etwa 20%iger Lösung aufgenommen und auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft. Dann verrührt man unter dem Abzuge bei Wasserbadtemperatur mit etwas mehr als einem Mol Dimethylsulfat. Man rührt solange gut durch, bis unter heftigem Aufsieden Reaktion eintritt, was nach wenigen Minuten geschieht. Nach der Reaktion ist die ganze Masse erstarrt. Man erwärmt noch einige Zeit zur völligen Vertreibung der lästigen Dämpfe und krystallisiert dann das methylierte Produkt unter Zusatz von etwas Alkohol aus wenig Wasser um. Das fast farblose, krystalline Pulver wird abgesaugt und gut mit Alkohol nachgewaschen. Man trocknet zunächst auf Ton und schliesslich auf dem Wasserbade und verreibt das Produkt möglichst fein.

m-Anisolsulfochlorid.

$C_7H_7O_3Cl\,S$, Mgw. 206,5

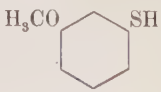


100 g feingepulvertes Natriumsalz der m-Anisolsulfosäure werden in einem geräumigen Kolben mit 110 g verriebenem Phosphorpentachlorid gemischt und gut durchgeschüttelt. Nach wenigen Augenblicken tritt unter Verflüssigung der ganzen Masse stürmische Reaktion ein. Man erwärmt dann unter öfterem Umschütteln etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung nachlässt, und die Masse zäher wird. Nach dem Erkalten zersetzt man mit etwas Eis und gibt viel Wasser hinzu. Das Sulfochlorid sammelt sich als Öl auf dem Boden des Gefässes. Das überstehende Wasser erneuert man etwa fünf- bis sechsmal nach vorsichtigem Dekantieren und schüttelt jedesmal wieder gut durch. Zum Schluss wird das Öl in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat über Nacht getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert man das Sulfochlorid im Vakuum. Siedepunkt 156—160° bei etwa 20 mm Druck. Das Sulfochlorid ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Ausbeute etwa 55 % der Theorie. Ein grösserer Überschuss von Phosphorpentachlorid oder Erhitzen auf höhere Temperatur verbessern die Ausbeute nicht.

0.1536 g Substanz gaben 0.1044 g AgCl

Berechnet:	Gefunden:
Cl 17.17	16.81

m-Methoxy-benzolmerkaptan.



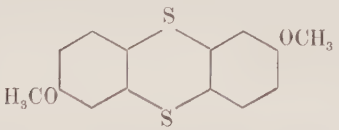
Nach mannigfachen Reduktionsversuchen, die nicht glatt verliefen und daher schlechte Ausbeuten an Merkaptan gaben, erwies sich folgende Methode als brauchbar.

100 g Zinkstaub werden in einem geräumigen Kolben in 200 ccm Alkohol verteilt und das Gemisch am Rückfluss-

kühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit lässt man 100 g Sulfochlorid im Laufe einer halben Stunde langsam einfliessen. Die Reaktion wird durch Zugabe einiger ccm konzentrierter Salzsäure eingeleitet. Man regelt den Zufluss des Sulfochlorids so, dass die Reaktion stets lebhaft vor sich geht. Nachdem alles Sulfochlorid zugegeben ist, lässt man, ebenfalls in langsamem Strom, 300 ccm starke Salzsäure zufliessen und erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung aufhört, was nach etwa $1^1/_2$ Stunden, vom Beginn der Reduktion an gerechnet, der Fall ist. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit stark mit Wasser und äthert aus. Der Zinkschlamm wird besonders mit Äther behandelt. Die ätherischen Auszüge vereinigt man und wäscht sie zur Entfernung von Zink einige Male mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser aus. Nachdem die ätherische Lösung die Nacht über wasserfreiem Natriumsulfat gestanden hat, vertreibt man den Äther und destilliert das Merkaptan im Vakuum. Siedepunkt 112—114° bei etwa 20 mm Druck. Unter gewöhnlichem Druck geht es bei 224—225° über[1]). Ausbeute 75 % der Theorie.

3,7-Dimethoxythianthren.

$C_{14}H_{12}O_2S_2$, Mgw. 276.24.



100 g m-Methoxybenzolmerkaptan werden vorsichtig in 500 g konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung und Umrühren eingetragen. Die anfänglich gelbe Farbe der Lösung schlägt bald in Tiefblau um, und es entweichen Ströme von Schwefeldioxyd. Man lässt dann etwa 12 Stunden stehen und giesst die Lösung unter Rühren in viel Eiswasser. Es

1) Mauthner, B. 39. 3596 (1906).

fallen zunächst tiefblau gefärbte Flocken aus, die sich langsam, beim Erwärmen auf dem Wasserbade schneller, entfärben. Das verbleibende farblose Produkt filtriert man ab und wäscht es mit Wasser säurefrei. Man trocknet dann auf Ton und schliesslich auf dem Wasserbade und krystallisiert aus Eisessig um. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 130—132°. Ausbeute 30 g aus 100 g Merkaptan.

Das Dimethoxythianthren löst sich in Eisessig und Benzin kalt schwer, in der Wärme ziemlich leicht auf. In Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist es leicht löslich, in Äther weniger leicht, dagegen in Alkohol schwer.

Mit Oxydationsmitteln, wie Schwefelsäure, Halogen und Eisenchlorid bildet es tiefgefärbte, halbchinoide Salze. Gleichartige Verbindungen entstehen mit Aluminiumchlorid, Trichloressigsäure und Salzsäure bei Gegenwart von Luftsauerstoff.[1])

---

1) Zur Entscheidung darüber, ob bei der Reaktion des m-Methoxybenzolmerkaptans mit Schwefelsäure nebenher Sulfosäuren entstehen, wurde ein Teil der wässrigen, schwefelsauren Mutterlauge mit Calciumkarbonat neutralisiert und vom ausgeschiedenen Calciumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterlässt ein hellgrau gefärbtes, hygroskopisches Pulver, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Das Produkt wurde analysiert.

0.2639 g Substanz gaben 0.0732 g $CaSO_4$
0.1366 g Substanz gaben 0.2452 g $BaSO_4$

Berechnet für das Ca-Salz einer Dimethoxythianthren-disulfosäure $C_{14}H_{10}O_8S_4Ca$:	Gefunden:
Mgw. = 474.45	
Ca = 8.45	8.16
S = 27.0	24.66

Die Analysenwerte deuten darauf hin, dass eine Disulfosäure des Dimethoxythianthrens vorliegt.

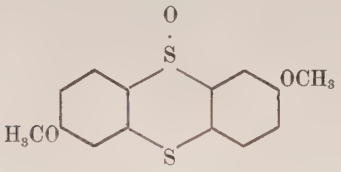
Um die freie Sulfosäure zu gewinnen, wurde ein Teil des schwefelsauren Filtrats mit Bleicarbonat neutralisiert, vom Bleisulfat abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das Bleisalz hinterbleibt als graues, leicht wasserlösliches Pulver. Es wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung vom Schwefelblei befreit und eingedampft. Die freie Sulfosäure bildet ein fast farbloses Pulver, das sich mit saurer Reakton in Wasser

0.1592 g Substanz gaben 0.2665 g $BaSO_4$
0.1498 g Substanz gaben 0.3358 g CO_2 und 0.0608 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
S 23.21	23.00
C 60.82	61.10
H 4.38	4.54

3,7-Dimethoxythianthrenmonosulfoxyd.

$C_{14}H_{12}O_3S_2$, Mgw. 294.24.



1 g Dimethoxythianthren wird in Eisessig heiss gelöst und die Lösung tropfenweise unter Umschütteln mit verdünnter Salpetersäure (s = 1 . 2) versetzt. Jeder Tropfen ruft eine vorübergehende Blaufärbung hervor, zugleich entweichen Stickoxyde. Tritt auf Zusatz von Salpetersäure keine Färbung mehr auf, so ist die Oxydation beendigt. Auf Zusatz von wenig Wasser krystallisiert das Sulfoxyd aus der Lösung aus. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 154—155°. In Eisessig und Benzol leicht löslich, in Methyl- und Äthylalkohol heiss leicht, kalt ziemlich schwer.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Sulfoxyd mit rotvioletter Farbe, die beim Stehen an der Luft allmählich in Tiefblau übergeht. Hierbei wird das Sulfoxyd teilweise reduziert, indem in der Lösung ein halbchinoides Sulfat gebildet wird. Mit starker, wässriger Salzsäure gibt das Sulfoxyd eine tiefblaue Farbe. In benzolischer Lösung mit gasförmiger, trockener Salzsäure oder mit Acetylchlorid be-

löst. Beim Erwärmen für sich färbt es sich blau, wahrscheinlich infolge innerer Salzbildung.

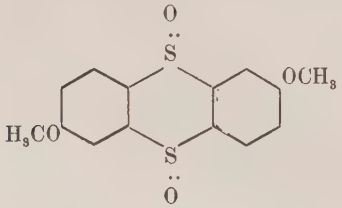
handelt, liefert es ein halbchinoides, tiefblaues Chlorid. Bromwasserstoff und Acetylbromid reduzieren das Sulfoxyd unter Abscheidung von Brom zum Dimethoxythianthren.

0.1488 g Substanz gaben 0.2393 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S 21.95	22.08

3,7-Dimethoxythianthrendisulfoxyd.

$C_{14}H_{12}O_4S_2$, Mgw. 308.24.



Man gewinnt diese Verbindung als Nebenprodukt bei der Darstellung des halbchinoiden Dimethoxythianthren-chlorides. In die Tetrachlorkohlenstofflösung von Dimethoxythianthren leitet man Chlor ein, bis die Bildung des blauen Chlorides beendigt ist. Man filtriert dann von dem ausgeschiedenen Produkt ab und lässt die chlorhaltige Mutterlauge kurze Zeit an der Luft stehen. Sie zieht dadurch Feuchtigkeit an, und das Disulfoxyd krystallisiert bald in farblosen, feinen Nädelchen aus. Aus wenig Eisessig umkrystallisiert, schmilzt es bei 266—268°. Es ist in Eisessig in der Wärme leichtlöslich, kalt schwerer. In Benzin und Alkohol löst es sich schwer, in Benzol kalt ebenfalls schwer, in der Hitze leichter. In konz. Schwefelsäure löst sich das Disulfoxyd mit rotvioletter Farbe. Kocht man es mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung, so wird es zum Dimethoxythianthren reduziert, das aber gleichzeitig durch das ausgeschiedene Brom substituiert wird. Das entstehende Produkt ist Dibromdimethoxythianthren, Schmp. 234—235°.

Behandelt man das Disulfoxyd in Eisessiglösung mit trockener, gasförmiger Salzsäure, so färbt sich die Lösung allmählich blaugrün, und es wird ein ebenso tief gefärbtes Produkt abgeschieden. Dieses ist jedoch unbeständig und entfärbt sich langsam wieder unter Bildung eines Gemisches von kernsubstituierten Verbindungen des Dimethoxythianthrens. Das Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Es schmilzt unscharf bei 235—240°.

0.0544 g Substanz gaben 0.0358 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2S_2Cl$	Gefunden:
Mgw. = 310.7	
Cl = 14.13	
für $C_{14}H_{10}O_2S_2Cl_2$	
Mgw. = 345.16	
Cl = 20.55	Cl = 16.28

Eine zweite Methode zur Darstellung des Disulfoxyds ist folgende:

0,5 g Dimethoxythianthren werden mit einem starken Überschuss von Salpetersäure (s = 1,4) gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Dann wird abgekühlt und in Wasser gegossen, wodurch ein farbloses Produkt gefällt wird. Dieses krystallisiert man aus Eisessig um. Schmp. 268—269°. Schneller erreicht man die Oxydation, wenn man das Dimethoxythianthren vor der Berührung mit Salpetersäure mit etwas Eisessig befeuchtet. Gibt man nun wenige Tropfen Salpetersäure (s = 1,4) hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit unter Entbindung von Stickoxyden momentan tiefblau. Die Farbe geht aber sofort in Rotbraun über, und alles Dimethoxythianthren geht augenblicklich in Lösung. Man kocht dann kurze Zeit auf und fällt mit Wasser.

Im Gegensatz zum Thianthren selbst, bei dem durch Oxydation einerseits mit feuchtem Chlor und andrerseits mit Salpetersäure (s = 1,4) zwei isomere Disulfoxyde erhalten wurden, sind beim Dimethoxythianthren die auf beiden Wegen dargestellten Produkte identisch, und ihr Mischschmelzpunkt zeigt

keine Depression. Das mit Salpetersäure bereitete Disulfoxyd unterscheidet sich von dem mit Chlor erhaltenen nur dadurch, dass es sich bei Berührung mit konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick oberflächlich grün färbt, um dann mit rotvioletter Farbe in Lösung zu gehen, während das mit Chlor gewonnene sofort die rotviolette Lösung gibt.

0.0774 g Substanz gaben 0.1185 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S = 20.81	20.95

Dibromdimethoxythianthren.

$C_{14}H_{10}O_2S_2Br_2$, Mgw. 434.08.

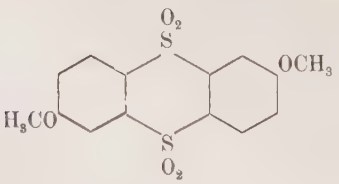
Man erhält diese Verbindung durch Reduktion des Disulfoxydes mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung. Ferner entsteht sie beim Erhitzen des halbchinoiden Dimethoxythianthrenperbromides $C_{28}H_{23}O_4Br_8S_4$. Das Rohprodukt krystallisiert man aus Eisessig um. Schmp. 234—235°. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Dimethoxythianthren. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit blaugrüner Farbe auf, jedoch viel langsamer als Dimethoxythianthren.

0.1268 g Substanz gaben 0.1102 g AgBr und 0.1384 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
Br = 36.83	36.99
S = 14.78	14.99

3,7-Dimethoxythianthrendisulfon.

$C_{14}H_{12}O_6S_2$, Mgw. 340.24.



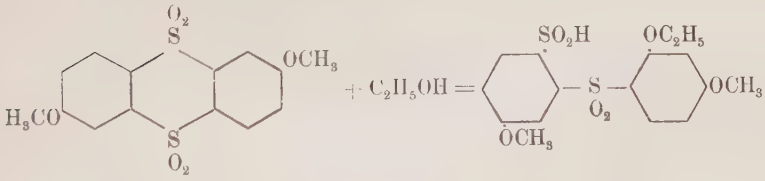
0,5 g Dimethoxythianthren werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einem starken Überschuss von Perhydrol zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon während des Kochens scheiden sich Krystalle des schwerlöslichen Disulfons aus. Beim Erkalten wird die Abscheidung vollständig. Farblose Blättchen vom Schmp. 279—282 °. In allen Lösungsmitteln ist das Disulfon schwerlöslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos auf. Es wurde roh analysiert.

0.1091 g Substanz gaben 0.1534 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S = 18.90	19.30

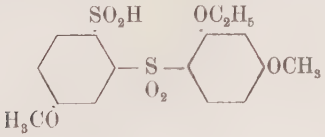
Spaltung des Dimethoxythianthrendisulfons mit alkoholischem Kali.

Die Spaltung verläuft nach der Gleichung:



2-Sulfinsäure-2′-äthoxy-5,4′-dimethoxy-diphenylsulfon.

$C_{16}H_{18}O_7S_2$, Mgw. 386.28



1 g Dimethoxythianthrendisulfon wird mit 20 ccm absolutem Alkohol und 5 g 75 %iger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, bis alles Disulfon in Lösung gegangen ist, was nach etwa 3 bis 4 Stunden der Fall ist. Man kühlt die Lösung ab, verdünnt mit dem gleichem Volum Wasser, filtriert, wenn nötig, und versetzt das Filtrat mit überschüssiger, starker Salzsäure. Es wird ein zunächst öliges, farbloses Produkt abgeschieden, das aber bei längerem Stehen fest wird. Aus wenig Eisessig erhält man das Spaltungsprodukt in feinen, farblosen Krystallen vom Schmp. 131—133°. In Alkali und Alkalicarbonat löst sich die Sulfinsäure momentan. In kaltem Wasser ist sie schwerlöslich, in heissem leichter.

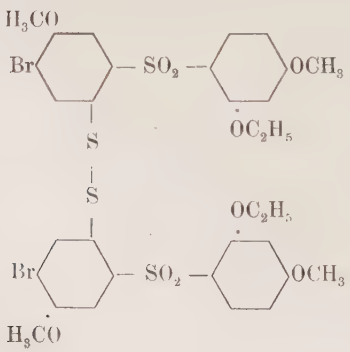
0.1054 g Substanz gaben 0.1250 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S = 16.60	16.30

Durch Reduktion mit Bromwasserstoff geht die Sulfinsäure über in das

2′-Äthoxy-5,4′-dimethoxy-4-bromdiphenylsulfon-2-disulfid.

$C_{30}H_{32}O_{10}S_4Br_2$, Mgw. 796.4



0,5 g Sulfinsäure werden in etwa 3 ccm Eisessig gelöst und mit überschüssigem Bromwasserstoff in Eisessiglösung aufgekocht. Unter Abscheidung von Brom tritt sofort Reaktion ein unter Bildung des Disulfids. Dieses wird aber gleichzeitig bromiert. Beim Erkalten scheidet sich das Produkt in blassgelben Krystallen aus. Aus Xylol umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 223—225°.

Das Disulfid ist in Alkohol, Benzin und Benzol schwerlöslich. In Eisessig löst es sich leichter, ebenso in Xylol. In konz. Schwefelsäure löst es sich unter Bromwasserstoffabgabe mit anfänglich rosaroter Farbe, die allmählich in Dunkelrot und schliesslich in Tiefblau übergeht. Durch Eingiessen in Wasser erhält man ein farbloses Produkt, das von Schwefelsäure wieder mit tiefblauer Farbe aufgenommen wird. Es wurde nicht weiter untersucht.

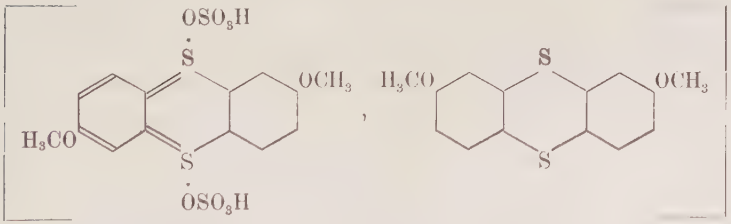
0.1457 g Subtanz gaben 0.1570 g $BaSO_4$ und 0.0623 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
S = 14.80	14.80
Br = 18.44	18.20

II. Chinoide Verbindungen aus Dimethoxythianthren.

Halbchinoides Sulfat des Dimethoxythianthrens.

$C_{28}H_{26}O_{12}S_6$, Mgw. 746.38



1 g Dimethoxythianthren wird in etwa 25 ccm konz. Schwefelsäure kalt gelöst. Beim Auflösen tritt ein intensiver

Geruch nach schwefliger Säure auf. Die Lösung wird durch Glaswolle in eine flache Schale filtriert, in der man sie gegen Staub geschützt einige Tage an der Luft stehen lässt. Schon bald beginnt von der Oberfläche aus die Krystallisation des Sulfates in prächtig bronzeglänzenden Blättchen, die zu Boden sinken. Nach etwa 3 bis 4 Tagen saugt man die stark saure Lösung durch einen mit Glaswolle beschickten Porzellan-Gooch-Tiegel ab, wäscht die Krystalle reichlich mit Eisessig ab und erwärmt sie dann etwa 3 mal mit frischem Eisessig einige Minuten im Wasserbad, worauf man sie auf Ton gibt und schliesslich auf dem Wasserbade trocknet. Sie sind dann unverändert haltbar. Schmp. 184—186° unter Zersetzung. In starker Salzsäure löst sich das Sulfat kalt mit tiefblauer Farbe. Beim Kochen der Lösung tritt unter Entfärbung Hydrolyse ein. In Ameisensäure (s = 1 . 22) löst es sich ebenfalls mit tiefblauer Farbe, die beim Kochen bestehen bleibt. In allen übrigen Lösungsmitteln, auch in Wasser, ist das Salz schwerlöslich. Zwei verschiedene Präparate wurden analysiert.

I. 0.1130 g Substanz gaben 0.2167 g $BaSO_4$

II. 0.1316 g Substanz gaben 0.2566 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S = 25.71	I. 26.34; II. 26.78.

Bestimmung des Oxydationswertes.

Durch Reduktionsmittel wie Zinnchlorür, Jodwasserstoff nnd Hydrochinon wird das Sulfat unter Entfärbung zum Dimethoxythianthren reduziert. Die Bestimmung des Oxydationswertes geschah in der Weise, dass gewogene Mengen des Salzes in eine konzentrierte, wässrige Jodkaliumlösung eingetragen wurden. Es wurden dann 10 bis 15 ccm Eisessig zugegeben und umgeschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war. Nun wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärke mit $^1/_{50}$ n. Thiosulfatlösung (1 ccm = 0,002497 g Jod) titriert.

0.1626 g Substanz verbrauchten 18.85 ccm Thiosulfat.

Berechnet:	Gefunden:
253.84 g Jod auf 1 Mol = 746.38 g Sulfat	216.1 g Jod
34.01 % des eigenen Gewichts	29.0 %

Schüttelt man das Sulfat mit Wasser, so tritt unter Entfärbung langsam Hydrolyse ein. Schneller bewirkt man diese, wenn man die Substanz mit verdünnter Essigsäure erwärmt. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, filtriert man den Rückstand ab. Er macht aus Jodkalium Jod frei und löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Mischfarbe. Das Produkt ist ein Gemisch von Dimethoxythianthren und dessen Monosulfoxyd. Löst man es in heissem Eisessig, so krystallisiert beim Erkalten nur das Dimethoxythianthren aus, während das Sulfoxyd wegen seiner grösseren Löslichkeit in den Mutterlaugen verbleibt. Man kann so beide Bestandteile trennen und identifizieren.

Zur quantitativen Bestimmung des durch Hydrolyse entstandenen Sulfoxyds wurde das essigsaure Filtrat, das noch Sulfoxyd gelöst enthält, ausgeäthert, der nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand zu dem auf dem Filter gesammelten Zersetzungsprodukt gegeben und dieses getrocknet. Dann wurden gewogene Mengen des Gemisches mit Jodkalium umgesetzt bei Gegenwart von starker Salzsäure. Das Sulfoxyd wird durch den entstehenden Jodwasserstoff sofort reduziert unter Abscheidung von Jod. Dieses wurde mit Thiosulfat titriert. [1])

0.1246 g Gemisch verbrauchten 19.9 ccm $^1/_{50}$ n. Thiosulfat

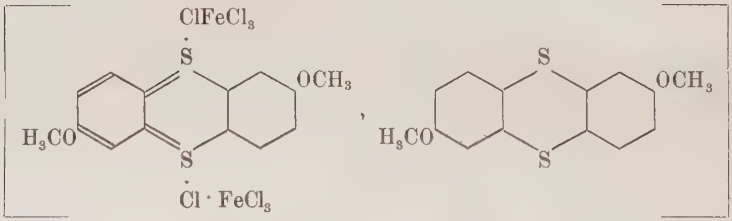
Berechnet:	Gefunden:
51 % Sulfoxyd	46 %

1) Durch Titration von reinem Sulfoxyd nach dieser Methode untersuchte ich die Genauigkeit derselben. 0.1192 g Substanz verbrauchten 40 ccm $^1/_{50}$ n. Thiosulfat = 97 % der angewandten Substanz. Man hat also mit Titrationsfehlern von durchschnittlich 3 % zu rechnen. Dasselbe gilt auch wohl für die unter ähnlichen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen von Oxydationswerten.

Erwärmt man die blaue, ameisensaure Lösung des Sulfates mit Chinon, so nimmt sie eine braune Farbe an. Durch Ausfällen mit Wasser erhielt ich daraus unverändertes Dimethoxythianthren zurück. Gibt man zu der warmen, blauen Lösung Eisenchlorid in Eisessiglösung, so scheidet sich das Eisenchloriddoppelsalz ab. Zusatz von Chlor entfärbt die blaue, ameisensaure Lösung. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man aus dieser veränderten Lösung ein farbloses Produkt, das sich bei Wasserbadtemperatur mit orangeroter Farbe in Schwefelsäure löst. Es wurde nicht näher untersucht.

Halbchinoides Eisenchloriddoppelsalz des Dimethoxythianthrens.

$C_{28}H_{24}O_4S_4Fe_2Cl_8$, Mgw. 947.86



0,5 g Dimethoxythianthren werden in etwa 2 ccm Eisessig heiss gelöst. Zu der Lösung gibt man eine siedendheisse Eisessiglösung von überschüssigem, wasserfreiem Eisenchlorid. Alsbald scheidet sich das tiefblau gefärbte Doppelsalz in Krystallen ab. Man filtriert heiss ab und wäscht mit kochendem Eisessig nach. Dann trocknet man auf Ton und schliesslich auf dem Wasserbade. Das Doppelsalz ist in allen Lösungsmitteln schwerlöslich. Mit Wasser in Berührung gebracht, wird es sehr langsam zersetzt. Schneller erreicht man die Hydrolyse beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Das Doppelsalz liefert dabei ein Gemisch von Dimethoxythianthren und seinem Sulfoxyd, die man durch Umkrystallisieren

aus Eisessig trennen und identifizieren kann. Reduktionsmittel führen die Metallverbindung in Dimethoxythianthren zurück.

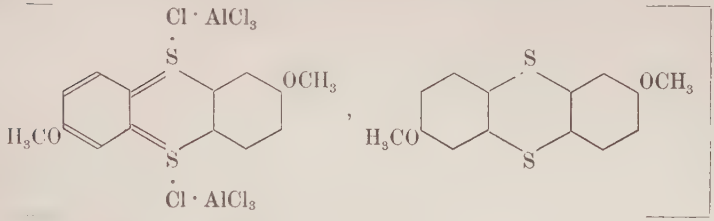
0.1133 g Substanz gaben 0.0193 g Fe_2O_3

0.1464 g Substanz gaben 0.1722 g AgCl

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 11.78	11.92
Cl = 29.94	29.10

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_4S_4(FeCl_3)_2$, Mgw. 876·94
Fe = 12.73, Cl = 24.27 [1])

Halbchinoides Aluminiumchloriddoppelsalz [1]) des Dimethoxythianthrens.



Zu einer heissen, benzolischen Lösung von 0,5 g Dimethoxythianthren gibt man eine ebenfalls heisse Lösung von wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tiefblau und scheidet ein öliges Produkt von derselben Farbe ab. Beim Anreiben erstarrt dieses zu amorphen Flocken, die man abfiltriert und auf Ton gibt. An der Luft zersetzt sich die Metallverbindung schnell.

1) Das Eisenchloriddoppelsalz des Thianthrens, das nach früheren Analysen auf ein Mol Thianthren ein Mol Eisenchlorid enthält, hat dieselbe Konstitution wie das des Dimethoxythianthrens, wie aus folgender Analyse hervorgeht.

0.1262 g Substanz gaben 0.1668 g AgCl

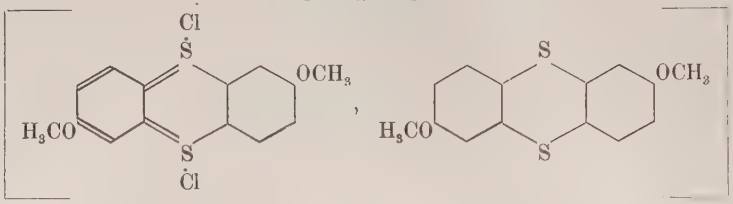
Berechnet für $C_{24}H_{16}S_4Fe_2Cl_8$, Mgw. 827.78	Gefunden:
Cl = 34.26	32.71

Berechnet für $C_{24}H_{16}S_4(FeCl_3)_2$, Mgw. 756.86
Cl = 28.11

Bringt man sie mit Wasser zusammen, so entfärbt sie sich sehr bald und lässt ein Gemisch von Dimethoxythianthren und seinem Monosulfoxyd zurück. Das Sulfoxyd wurde durch seine charakteristische Schwefelsäurefärbung nachgewiesen.

Halbchinoides Chlorid des Dimethoxythianthrens.

$C_{28}H_{24}O_4S_4Cl_2$, Mgw. 623,4



0,5 g Dimethoxythianthren werden in 10 ccm trockenem Benzol gelöst. Zu der kalten Lösung gibt man tropfenweise unter Umschütteln eine gesättigte, benzolische Chlorlösung. Die ersten Tropfen rufen sofort eine Blaufärbung der Lösung hervor, und nach wenigen Augenblicken scheidet sich das Chlorid in tiefblauen Krystallen ab, die bisweilen Bronzeglanz besitzen. Man fährt mit Zugabe von Chlor fort, bis die Lösung einen grünlichen Ton annimmt. Dann filtriert man das Chlorid ab, wäscht sofort mit Benzol und zuletzt mit Hexan gut nach und gibt das Produkt auf Ton. Es ist dann in kurzer Zeit lufttrocken und haltbar. Im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium und Paraffin zersetzt es sich oberflächlich etwas. Das Chlorid schmilzt unter Gasentwicklung bei 104—105°. Beim Schmelzen wird das Chlor abgespalten und Dimethoxythiantren zurückgebildet, wie ich mich durch Umkrystallisieren des Schmelzrückstandes aus Eisessig überzeugte. Er zeigt dann den Schmp. 130° und löst sich in Schwefelsäure mit der tiefblauen Farbe des Dimethoxythianthrens. Bei Wasserbadtemperatur geht dieselbe Zersetzung langsamer vor sich. Das halbchinoide Chlorid ist in allen Lösungsmitteln schwerlöslich.

[1]) I. 0.1476 g Substanz gaben 0.0668 g AgCl
II. 0.0602 g „ „ 0.0252 g AgCl und 0.0830 g $BaSO_4$
III. 0.0902 g „ „ 0.0367 g AgCl
IV. 0.1299 g „ „ 0.1818 g $BaSO_4$
V. 0.1040 g „ „ 0.1424 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:[2])
Cl = 11.37	I. 11.20; II. 10.36; III. 10.07
S = 20.58	II. 18.94; IV. 19.23; V. 18.81.

Bei der Darstellung des Chlorids kann man auch andere Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig verwenden. In Chloroformlösung tritt ebenfalls Blaufärbung ein, aber das Chlorid kommt nicht zur Abscheidung.

Beim Abdunsten der Benzolmutterlaugen hinterbleibt ein öliges, gelbes Produkt, das beim Erwärmen mit Alkohol fest wird. Durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig erhält man daraus Dimethoxythianthrendisulfoxyd. Arbeitet man bei der Darstellung des Chlorides in Tetrachlorkohlenstofflösung, so krystallisiert das Disulfoxyd nach kurzem Stehen aus den Mutterlaugen aus. Aus den Benzollösungen erhält man es wahrscheinlich aus dem Grunde erst ölig, weil geringe Mengen von Chlorbenzol, die durch den Geruch deutlich wahrzunehmen sind, die Krystallisation verhindern.

Reduktionsmittel führen das halbchinoide Chlorid in Dimethoxythianthren zurück. Die Bestimmung des Oxydationswertes geschah in derselben Weise wie beim Sulfat.

I. 0.1035 g Substanz verbrauchten 13.82 ccm $^1/_{50}$ n. Thiosulfat
II. 0.1370 g „ „ 17.73 „ „ „
III. 0.1074 g „ „ 15.37 „ „ „

1) Die zu den einzelnen Analysen verwendeten Substanzen wurden jedesmal frisch dargestellt.

2) In Anbetracht der Schwierigkeit, das Chlorid unzersetzt zu trocknen, und der Tatsache, dass es sich in keiner Weise ohne Zersetzung umkrystallisieren lässt, können die Analysenwerte befriedigen.

Berechnet:	Gefunden:
253.84 g Jod auf 623.4 g = 1 Mol. Substanz = 40.7 % des eigenen Gewichts.	I. 209 g Jod = 33.54 % II. 202 g Jod = 32.40 % III. 223 g Jod = 35.77 %.

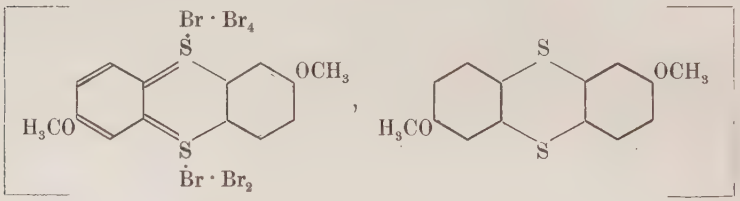
Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren hinterlässt das Chlorid ein Gemisch von Dimethoxythianthren und dessen Monosulfoxyd. Die Menge des entstehenden Sulfoxyds wurde bestimmt:

I. 0.2177 g Gemisch verbrauchten 36.68 ccm $^1/_{50}$ n. Thiosulfat
II. 0.0926 g „ „ 14 ccm „ „

Berechnet:	Gefunden:
51 % Sulfoxyd	I. 51 %, II. 44 %.

Halbchinoides Perbromid des Dimethoxythianthrens.

$C_{28}H_{24}O_4S_4Br_8$, Mgw. 1191.84



Zu der benzolischen Lösung von 0,5 g Dimethoxythianthren gibt man unter Umschütteln vorsichtig die Benzollösung von etwa der für holochinoides Salz berechneten Menge Brom. Das Perbromid scheidet sich in kleinen, tiefblau gefärbten Krystallen ab. Die weitere Behandlung geschieht in derselben Weise wie beim Chlorid. Das Bromid ist ebenfalls in allen Lösungsmitteln schwerlöslich. Beim Erwärmen auf etwa 120 ° zersetzt es sich unter Entbindung von Brom und Bromwasserstoff. Der Rückstand ist Dibromdimethoxythianthren, Schmp. 235—236°. Reduktionsmittel entfärben das Perbromid unter Rückbildung von Dimethoxythianthren. Beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure zersetzt sich das Salz unter Kernsubstitution.

I. 0.0790 g Substanz gaben 0.0974 g AgBr
II. 0.0860 g „ „ 0.1069 g AgBr und 0.0710 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
Br = 53.6	I. 52.47, II. 52.90
S = 10.8	11.34

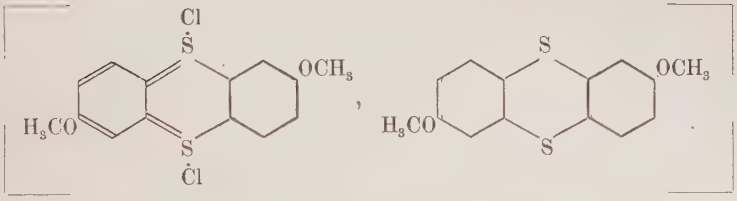
Bestimmung des Oxydationswertes.

0.1078 g Substanz verbrauchten 36.44 ccm $^1/_{50}$ n. Thiosulfat.

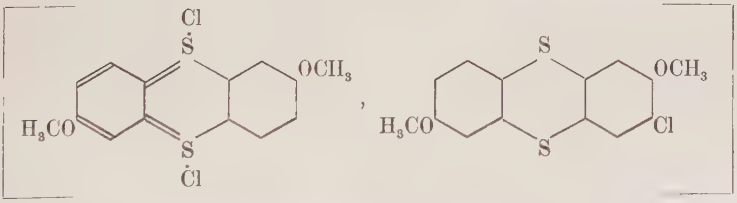
Berechnet:	Gefunden:
1015.36 g Jod auf 1191.84 g = 1 Mol. Substanz	1006 g Jod
= 85.19 % des Eigengewichts	= 84.41 %.

Halbchinoides Chlorid aus Dimethoxythianthrenmonosulfoxyd und Salzsäure.

A. $C_{28}H_{24}O_4S_4Cl_2$, Mgw. 623.4



B. $C_{28}H_{23}O_4S_4Cl_3$, Mgw. 657.86



0,5 g Dimethoxythianthrenmonosulfoxyd werden in etwa 10 ccm Benzol gelöst und in die kalte Lösung trockene Salzsäure eingeleitet. Nach ungefähr einer Viertelstunde färbt sich die Lösung tiefblau, und es beginnt allmählich die Abscheidung des halbchinoiden Chlorids. Nach mehrstündigem Behandeln mit Salzsäure filtriert man, wäscht das

Chlorid mit Benzol und Hexan nach und trocknet auf Ton. Es wurden zwei verschiedene Präparate analysiert.

I. 0.1152 g Substanz gaben 0.0700 g AgCl und 0.1485 g $BaSO_4$
II. 0.1095 g „ „ 0.0534 g AgCl und 0.1502 g $BaSO_4$.

Berechnet für Formel A:	Gefunden:
Cl = 11.37	I. 15.03, II. 12.06
S = 20.58	I. 17.71, II. 18.85

Berechnet für Formel B:
Cl = 16.17
S = 19,50

Es ist ersichtlich, dass die Analyse des Präparates I besser der Formel B entspricht.

Bestimmung des Oxydationswertes beider Präparate:

I. 0.1010 g Substanz verbrauchten 13.6 ccm $^1/_{50}$ n. Thiosulfat
II. wurde ungewogen titriert, verbraucht 18 ccm $^1/_{50}$ n. Thiosulfat, und das entstandene Dimethoxythianthren zurückgewogen. Gewicht des Trockenrückstandes 0.1019 g.

Berechnet für Formel B:	Gefunden:
253.84 g Jod auf 657.86 g Substanz = 38.58 % des Eigengewichts	I. 221.2 g Jod = 33.63 %.
Berechnet für Formel A:	Gefunden:
253.84 g Jod auf 623.4 g Substanz = 40.71 % des Eigengewichts	II. 244.8 g Jod = 39.27 %.

Nach der Titration enthielt der Rückstand von Präparat I noch Halogen.

Das Präparat I wurde auch mit verdünnter Essigsäure hydrolysiert und das entstandene Sulfoxyd bestimmt:

0.0980 g Gemisch verbrauchten 10.67 ccm $^1/_{50}$ n. Thiosulfat.

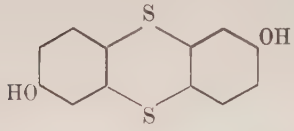
Berechnet für Formel B:	Gefunden:
41.57 % Sulfoxyd	31.30 %

Beim Abdunsten der Benzolmutterlaugen von der Darstellung des halbchinoiden Chlorides erhält man ein erst öliges Produkt, das aber beim Stehen fest wird. Es ist halogenhaltig.

III. Dioxythianthren und Derivate.

3,7-Dioxythianthren.

$C_{12}H_8O_2S_2$, Mgw. 248,21



5 g Dimethoxythianthren werden mit 12 ccm Bromwasserstoff in Eisessiglösung, die man mit 2 bis 3 ccm Eisessig verdünnt, im geschlossenen Rohr etwa 4 bis 5 Stunden auf 100° erhitzt, bis eine abgedunstete Probe sich völlig in Natronlauge löst. Man dunstet dann die Lösung auf dem Wasserbade ein, löst den gelbgrün gefärbten Rückstand in verdünnter Natronlauge zur Entfernung des anhaftenden Bromwasserstoffs und zur Trennung von etwa unverseiften Anteilen. Dann neutralisiert man die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure, wobei das Dioxythianthren wieder ausgefällt wird und bald in hell gelbgrün gefärbten Nädelchen krystallisiert. Man sammelt das Prodnkt auf dem Filter, wäscht mit Wasser gut nach, trocknet zunächst auf Ton, dann auf dem Wasserbade und krystallisiert schliesslich aus Xylol um. Feine, meist schwach gefärbte Nädelchen vom Schmp. 232—233°. Dioxythianthren ist in Eisessig leicht löslich. In Benzol und Xylol löst es sich kalt schwer, bei Siedetemperatur leichter. In allen übrigen Lösungsmitteln ist es schwerlöslich.

In konz. Schwefelsäure löst es sich leicht mit der gleichen Farbe wie Dimethoxythianthren. Gibt man zu der blauen

Lösung einen Tropfen Salpetersäure (s = 1,4) hinzu, so schlägt die Farbe sofort in Rotviolett um.

Mit Schwefelsäure und Halogen bildet das Dioxythianthren tiefgefärbte, halbchinoide Salz. Es ist sehr leicht substituierbar.

0.1417 g Substanz gaben 0.2645 g $BaSO_4$
0.1644 g „ „ 0.3506 g CO_2 und 0.0510 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
S = 25.84	25.65
C = 58.17	58.02
H = 3.39	3.25

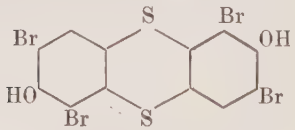
Diacetylverbindung. 0,2 g Dioxythianthren werden in etwa 3 ccm Essigsäureanhydrid heiss gelöst. Nach dem Erkalten gibt man einen Tropfen konz. Schwefelsäure zu der Lösung und fällt nach kurzer Zeit mit Wasser. Die erst leicht etwas ölig ausfallende Acetylverbindung wird beim Stehen fest. Aus wenig Eisessig umkrystallisiert, schmilzt sie bei 154—155°. Farblose Nädelchen.

0.0957 g Substanz gaben 0.1356 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4S_2$, Mgw. 332.24	Gefunden:
S = 19.35	19.46

Tetrabromdioxythianthren.

$C_{12}H_4O_2S_2Br_4$, Mgw. 563.88



1 gr Dioxythianthren wird in Eisessig heiss gelöst, und zu der heissen Lösung die berechnete Menge Brom in Eisessig gegeben. Das bromierte Produkt scheidet sich sofort in Krystallen ab. Es ist in allen Lösungsmitteln schwerlöslich und daher nur schwierig rein zu bekommen. Schmp. roh

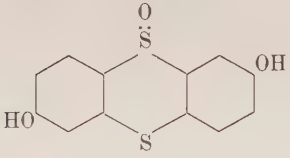
289—291°. In konz. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit grüner Farbe auf. Das Produkt wurde roh analysiert.

0.1408 g Substanz gaben 0.1822 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 56.76	55.08

3,7-Dioxythianthrenmonosulfoxyd.

$C_{12}H_8O_3S_2$, Mgw. 264.21



Durch Oxydation mit Salpetersäure lassen sich die Oxydationsprodukte des Dioxythianthrens nicht gewinnen, da bei der Einwirkung selbst stark verdünnter Sapetersäure sofort Nitrierung eintritt. Ich habe daher das Monosulfoxyd durch Oxydation mit berechneten Mengen Perhydrol dargestellt.

1 g Dioxythianthren wird in etwa 20 ccm Eisessig gelöst und kalt mit der berechneten Menge Perhydrol versetzt. Nach eintägigem Stehen krystallisiert das Sulfoxyd in feinen, schwach goldgrün gefärbten Krystallen aus, die in allen Lösungsmitteln schwerlöslich sind. Schmp. über 300°. In konz. Schwefelsäure löst sich das Sulfoxyd mit rotvioletter Farbe, die beim Stehen an der Luft allmählich in Tiefblau übergeht. Es wurde roh analysiert.

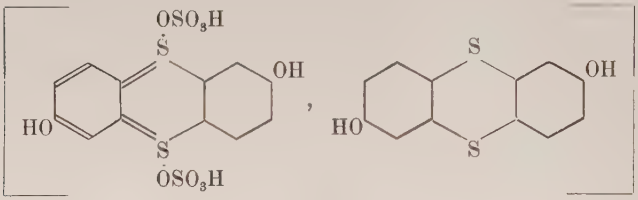
0.1175 g Substanz gaben 0.2038 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 24.27	23.85

IV. Chinoide Verbindungen aus Dioxythianthren.

Halbchinoides Sulfat des Dioxythianthrens.

$C_{24}H_{16}O_{12}S_6$, Mgw. 690.56



Diese Verbindung wird in derselben Weise dargestellt wie das halbchinoide Sulfat des Dimethoxythianthrens. Auch beim Auflösen des Dioxythianthrens in Schwefelsäure wird Schwefeldioxyd entbunden. Das Sulfat krystallisiert noch prachtvoller als das entsprechende Dimethoxyderivat. Schmp. 198—201° unter Zersetzung.

Trocken aufbewahrt ist es unbegrenzt haltbar. In Ameisensäure (s = 1,22) ist es mit tiefblauer Farbe löslich. Beim Kochen mit Eisessig zersetzt es sich. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man aus der Eisessiglösung ein amorphes, schmutzig gefärbtes Produkt, das von Reduktionsmitteln nicht angegriffen wird und keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Dasselbe Produkt erhält man, wenn man das Sulfat in verdünnte Natronlauge einträgt, in der es sich unter Entfärbung löst, und die Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert.

Erwärmt man das Sulfat mit Alkohol, so nehmen die Krystalle eine rotbraune Farbe an, ohne sich zu lösen. Selbst auf Zusatz von Alkali bleibt die Lösung aus. Beim Erwärmen für sich nehmen diese rotbraunen Produkte wieder eine blaue Färbung an.

Reduktionsmittel zersetzen das Sulfat unter Rückbildung von Dioxythianthren. Befeuchtet man die schwefelsaure Verbindung mit Eisessig und gibt einen Tropfen Salpetersäure (s = 1,4) hinzu, so entsteht eine rote Lösung, aus der

man durch Verdünnen mit Wasser ein gelbes, wasserlösliches Produkt erhält. Dieses bildet mit Ammoniak ein rotgefärbtes Salz. Es ist sicherlich eine Nitroverbindung, ob es aber noch ein Thianthren ist, wurde nicht festgestellt, da es nur schwer zu reinigen ist und keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Pikrinsäure wurde jedenfalls in dieser Substanz nicht nachgewiesen.

[1]) I. 0.1214 g Substanz gaben 0.2426 g $BaSO_4$
II. 0.1182 g „ „ 0.2460 g „
III. 0.1290 g „ „ 0.2665 g „
IV. 0.1154 g „ „ 0.2374 g „
V. 0.1657 g „ „ 0.2584 g CO_2 und 0.0410 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 41.70	42.50
H = 2.34	2.76
S = 27.78	I. 27.45; II. 28.59
	III. 28.38; IV. 28.26

Bestimmung des Oxydationswertes.

I. 0.1086 g Substanz verbrauchten 13.58 ccm Thiosulfat
II. 0.1254 g „ „ 15.78 „ „

Berechnet:	Gefunden:
253.84 g Jod auf 690.56 g Substanz	I. 215.6 g Jod = 31.26 %
= 36.76 % des Gewichts	II. 217.0 g Jod = 31.45 %

Zur Bestimmung der in dem Sulfat gebundenen Schwefelsäure wurde eine gewogene Menge des Salzes in verdünnte, kalte Natronlauge eingetragen, die entstandene Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, von dem ausgeschiedenen amorphen Produkt abfiltriert und im Filtrat die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

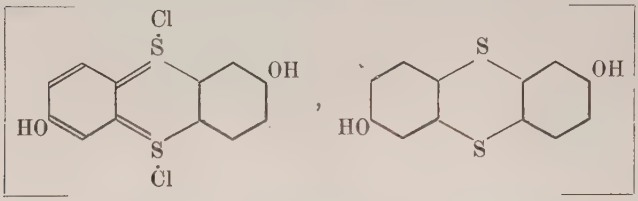
0.2013 g Substanz gaben 0.1382 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
SO_4 = 28.33	28.25

1) Die Analysen sind wieder mit verschiedenen Präparaten gemacht.

Halbchinoides Chlorid des Dioxythianthrens.

$C_{24}H_{16}O_4S_4Cl_2$, Mgw. 567.34



Zur Darstellung des halbchinoiden Chlorids löst man 0,5 g Dioxythianthren in 5 ccm Eisessig und gibt zu der kalten Lösung unter Umschütteln tropfenweise eine Lösung von Chlor in Eisessig. Jeder Tropfen bewirkt die Abscheidung des tiefgefärbten Chlorids. Man filtriert öfter von dem ausgeschiedenen Produkt ab, gibt zu dem Filtrat wieder Chlor und wiederholt diese Operation so lange, bis das Filtrat mit Chlor eine grüne Färbung gibt und nur noch geringe Mengen des blauen Chlorids abscheidet. Man wäscht dann mit Eisessig und Hexan nach und trocknet auf Ton.

Lufttrocken ist das Chlorid recht beständig. In organischen Lösungsmitteln ist es schwerlöslich. Durch verdünnte Säuren wird es kalt langsam, beim Erwärmen schneller hydrolisiert. Ebenso zersetzt es sich beim Lösen in Alkali. Säuert man die alkalische Lösung an, so erhält man dasselbe amorphe Produkt, das schon im Anschluss an das halbchinoide Sulfat besprochen wurde.

Reduktionsmittel zersetzen das Chlorid unter Rückbildung von Dioxythianthren. Beim Erwärmen im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt sich das blaue Salz bei 118—120 °. Der Schmelzrückstand ist ein kernchloriertes Gemisch. Aus den Mutterlaugen von der Darstellung erhält man ebenfalls Chlorsubstitutionsprodukte des Dioxythianthrens.

0.1252 g Substanz gaben 0.0472 g AgCl und 0.1768 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12.50	10.51
S = 22.61	21.85

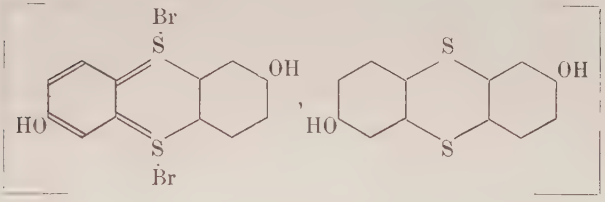
Oxydationswert:

0.1252 g Substanz verbrauchten 19.70 ccm $^1/_{50}$ n. Thiosulfat.

Berechnet:	Gefunden:
253.84 g Jod auf 567.34 g Substanz	223.0 g Jod
= 44.74 % des Eigengewichts	= 39.30 %

Halbchinoides Bromid des Dioxythianthrens.

$C_{24}H_{16}O_4S_4Br_2$, Mgw. 656,26



Das Bromid bereitet man ebenfalls in Eisessiglösung, indem man zu der kalten Lösung von 0,5 g Dioxythianthren tropfenweise unter Umschütteln eine Bromlösung in Eisessig zugibt, bis die Flüssigkeit eine grüngelbe Farbe annimmt. Man behandelt das halbchinoide, blaue Produkt in derselben Weise wie das Chlorid, dem es sich in seinem Verhalten völlig zur Seite stellt.

Auch hier erhält man bei der Darstellung aus den Mutterlaugen schwerlösliche, kernsubstituierte Produkte.

0.0940 g Substanz gaben 0.0519 g AgBr und 0.1356 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 24.36	23.50
S = 19.55	19.82

Oxydationswert:

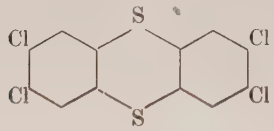
0.1059 g Substanz verbrauchten 14.5 ccm $^1/_{50}$ n. Thiosulfat.

Berechnet:	Gefunden:
253.84 g Jod auf 656.26 g Substanz	224.4 g Jod
= 38.69 % des Eigengewichts	= 34.19 %

V. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Thianthren.

Tetrachlorthianthren.

$C_{12}H_4S_2Cl_4$, Mgw. 353.98



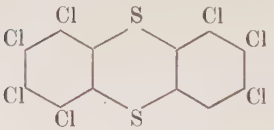
3 g Thianthren werden mit 10 g Sulfurylchlorid in einem mit offener Kapillare versehenen Rohr bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Unter Rotfärbung, die auf die primäre Bildung des chinoiden Dichlorids deutet, geht das Thianthren in Lösung, und es entweicht reichlich Salzsäuregas. Die rote Farbe verschwindet bald, und nach längerem Stehen wird die ganze Masse fest. Sie wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 132—134°. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung sehr langsam, bei Wasserbadtemperatur schneller, mit grünstichig blauer Farbe auf.

0.1638 g Substanz gaben 0.1954 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 40.0	39.21

Heptachlorthianthren.

$C_{12}HS_2Cl_7$, Mgw. 457.36



3 g des kalt mit Sulfurylchlorid erhaltenen Rohproduktes werden mit überschüssigem Sulfurylchlorid im Rohr eingeschlossen und zwei Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die noch warme Lösung scheidet feine,

farblose Nädelchen ab, die man gleich abfiltriert und mit Alkohol nachwäscht. Schmp. über 345 °. In organischen Lösungsmitteln ausser Nitrobenzol ist das hochchlorierte Produkt schwerlöslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich bei Wasserbadtemperatur langsam mit grüner Farbe auf. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es nicht verändert.

0.1564 g Substanz gaben 0.3436 g AgCl
0.1704 g „ „ 0.1764 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 54.26	54.35
S = 14.03	14.22

VI. Versuche zur Nitrierung des Thioanilins.

Die Versuche, das p,p-Diacetamidodiphenylsulfid zu nitrieren, wurden zuerst in schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Die Ausführung geschah in der Weise, dass sowohl die Acetylverbindung als auch die zur Einführung zweier Nitrogruppen berechnete Menge Salpetersäure (s = 1,4 und s = 1,52) in Schwefelsäure gelöst, gekühlt und dann bei Temperaturen von 0 ° und —5 ° vorsichtig vermischt wurden. Das Nitrierungsgemisch färbte sich zunächst rot, wurde aber gegen Ende der Vermischung grün. Die so vorbereiteten Lösungen blieben über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und wurden dann auf Eis gegossen. Es schieden sich stets orangefarbene, völlig amorphe Produkte aus, die auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen waren.

Da bei den Nitrierungen in schwefelsaurer Lösung zudem die Gefahr bestand, dass die Nitrogruppen durch den dirigierenden Einfluss der Schwefelsäure in m-Stellung zu den Amidogruppen gedrängt würden, so führte ich eine Reihe von Versuchen aus, die Einführung der Nitrogruppen in Eisessiglösung zu bewirken. Die in diesen Fällen verwendete Salpetersäure wurde zur Entfernung von Stickoxyden stets vorher mit Harnstoff aufgekocht. Die Eisessiglösungen

der Acetylverbindung und der berechneten Menge Salpetersäure (s = 1,52) wurden dann bei Temperaturen unterhalb 20° zusammengegeben und das Gemisch etwa 40 Stunden stehen gelassen. Auf Wasserzusatz wurde ein hellgelbgrünes Produkt gefällt, das sich aus Eisessig umkrystallisieren liess und dann bei 266—268° unter Zersetzung schmolz. Durch Bromwasserstoff wurde es unter Abscheidung von Brom zum Ausgangsmaterial reduziert, dessen Sulfoxyd es demnach sein musste. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte diese Annahme.

Auch bei nachträglichem Zusatz von Schwefelsäure zu dem Nitrierungsgemisch wurde nach längerem Stehen teilweise das Sulfoxyd erhalten. Es bildeten sich aber dann nebenher noch wasserlösliche, orangefarbene Produkte, die sich mit starkem Ammoniak rot färbten. Ihre schlechten Eigenschaften vereitelten jedoch eine nähere Charakterisierung.

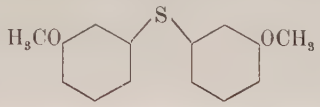
Keine besseren Erfolge erzielte ich mit den Versuchen, die Nitrierung durch Eintragen der Substanz in stark gekühlte Salpetersäure (s = 1,48) zu erreichen. Trotz der tiefen Temperatur (— 8°) entwickelten sich sofort Stickoxyde, und nach halbstündigem Stehen bei + 5° war das Sulfid nur zum Sulfoxyd oxydiert. Weitergehende Veränderung trat erst bei kurzem Erwärmen im Wasserbade ein. Das entstandene amorphe Reaktionsprodukt zeigte jedoch ebensowenig Krystyllisationsvermögen wie die bei den vorerwähnten Versuchen erhaltenen.

Ich habe schliesslich noch Acetylnitrat in Eisessiglösung als Nitrierungsmittel verwendet. Die bei diesen Versuchen neben amorphen, braunroten Produkten entstandenen wasserlöslichen Anteile liessen sich unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisieren. Das durch Ausäthern aus dem sauren Filtrat gewonnene Produkt schmolz bei 204—205°. Nach dem Ausäthern wurde die wässrige Lösung ammoniakalisch gemacht, sie färbte sich dabei tiefrot. Durch erneutes Ausäthern lieferte sie nun eine Verbindung vom Schmp. 143—144°. Beide Substanzen enthielten keinen

Schwefel mehr. Eine Stickstoffbestimmung der niedriger schmelzenden ergab den für p-Nitranilin, Schmp. 148°, berechneten Wert. Das höher schmelzende Produkt war die Acetylverbindung des p-Nitranilins, Schmp. 208°.

VII. Chinoide Derivate des Thioxanthenols.

m,m-Dimethoxydiphenylsulfid.

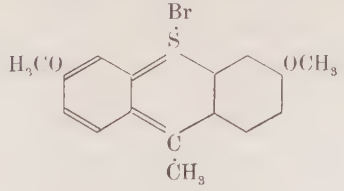


Die Verbindung wurde nach den Angaben von Mauthner[1]) dargestellt.

0,2 g feiner Natriumdraht werden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst. Dazu gibt man 12 g m-Methoxybenzolmerkaptan und vertreibt den Überschuss des Alkohols durch Erwärmen. Dann fügt man 0,3 g Naturkupfer C und 20 g m-Jodanisol hinzu und erhitzt das Gemisch $2^1/_2$ bis 3 Stunden auf 235—240°. Das Reaktionsprodukt wird in etwas warmem Alkohol aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und unter Zugabe von Zinkstaub der Dampfdestillation unterworfen. Ist alles unveränderte Merkaptan und Jodanisol abgetrieben, so wird der Kolbenrückstand, besonders der Zinkschlamm, ausgeäthert und die ätherische Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers destilliert man das Sulfid im Vakuum. Siedep. 220—225° bei etwa 20 mm Druck. Ausbeute, den Angaben Mauthners entsprechend, etwa 75—80% der Theorie.

9-Methyl-3,6-dimethoxythioxanthenolbromid.

$C_{16}H_{15}O_2SBr$, Mgw. 351.11



1) Mauthner, B. 39, 3596 (1906).

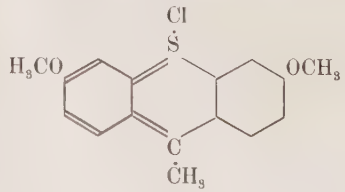
1 g m,m-Dimethoxydiphenylsulfid wird im Rohr mit $^1/_2$ ccm Acetylbromid und etwa 2 ccm Bromwasserstoff-Eisessig eingeschlossen. Innerhalb weniger Minuten färbt sich der Rohrinhalt tiefrot. Lässt man etwa $^1/_2$ Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, den man absaugt und mit Eisessig nachwäscht. Schliesslich krystallisiert man unter Zusatz von etwas Bromwasserstoff aus Eisessig um. Orangerote Nädelchen vom Schmp. 204—205 °. In Eisessig kalt schwerlöslich, in der Hitze leichter, doch unter geringe Hydrolyse, die man durch etwas Bromwasserstoff verhindert. In verd. Mineralsäuren mit gelber Fluorescenz löslich, ebenso in Wasser, wobei jedoch beim Kochen bald Hydrolyse eintritt. Mit Alkali liefert das Salz die bisher nicht krystallisiert erhaltene, etwas ölige, rote Thioniumbase (g), mit alkohol. Natronlauge das farblose Carbinol (h). Beide Verbindungen geben mit Säuren die gefärbten Salze zurück. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert das Bromid die farblose Acetylverbindung des Carbinols, die aber noch nicht näher untersucht wurde.

0.0909 g Substanz gaben 0.0494 g AgBr und 0.0622 g $BaSO_4$
0.1538 g „ „ 0.3086 g CO_2 „ 0.0572 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 22.77	23.10
S = 9.13	9.38
C = 54.68	54.72
H = 4.31	4.16

9-Methyl-3,6-dimethoxythioxanthenolchlorid.

$C_{16}H_{15}O_2SCl$, Mgw. 306.65



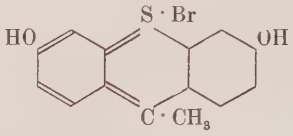
Zur Darstellung dieses Salzes verreibt man das Bromid mit Alkali, wäscht gut mit Wasser nach und löst die rote Thioniumbase in wenig Eisessig heiss auf. In die heisse Lösung leitet man gasförmige Salzsäure oder gibt einige Tropfen starker, wässriger Salzsäure hinzu. Das Chlorid krystallisiert beim Erkalten in bläulich schimmernden Blättchen aus. Schmp. 185—187° unter vorheriger Zersetzung. In organ. Solventien ist das Chlorid etwas leichter löslich als das Bromid, mit dem es in seinen übrigen Eigenschaften übereinstimmt.

0.0944 g Substanz gaben 0.0440 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11.56	11.53

9-Methyl-3,6-dioxythioxanthenolbromid.

$C_{14}H_{11}O_2SBr$, Mgw. 323.08



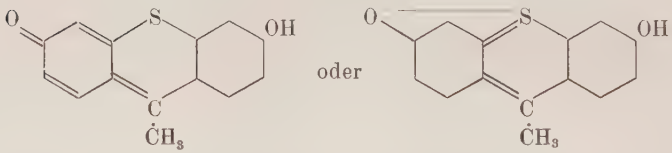
1 g m,m-Dimethoxydiphenylsulfid wird mit 2 Tropfen Acetylbromid und 3 ccm Bromwasserstoff-Eisessig im verschlossenen Rohr etwa 5 Stunden auf 100° erwärmt. Den tiefroten Rohrinhalt, der schon Krystalle abgeschieden hat, giesst man nach dem Erkalten in eine flache Schale und lässt den überschüssigen Bromwasserstoff abdunsten. Dann gibt man Eisessig hinzu, worauf das Bromid in dunkelroten Krystallen sich ausscheidet. Man saugt ab und wäscht mit Eisessig nach. Da die Verbindung wegen ihrer Schwerlöslichkeit sich nicht gut umkrystallisieren lässt, so löst man sie in verd. Natronlauge, filtriert die Lösung in verd. Essigsäure, wodurch ein flockiges, rotes Produkt ausgeschieden wird. Dieses löst man noch feucht in Eisessig, gibt zu der heissen Lösung einige Tropfen Bromwasserstoff-Eisessig,

worauf das Bromid in tiefroten, feinen Krystallen sich ausscheidet. Schmp. 240—242 °. Schwerlöslich in Eisessig, Benzol und Benzin. In Alkohol leicht mit braunroter Farbe löslich. Auf Zusatz von Alkali wird die akohol. Lösung rubinrot, scheidet aber dann das farblose Carbinol (k) ab, das sich in Salzsäure wieder mit braunroter Farbe löst. In Mineralsäuren und Wasser löst sich das Bromid mit gelber Fluorescenz.

0.1592 g Substanz gaben 0.3016 g CO_2 und 0.0536 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52.00	51.70
H = 3.43	3.76

Verbindung $C_{14}H_{10}O_2S$, Mgw. 242,15.



Man löst das Bromid (d) unter Befeuchtung mit etwas Alkohol in verd. Natronlauge und lässt die rubinrote Lösung, die in verdünntem Zustand gelb fluoresciert, in verd. Essigsäure einfliessen. Es fällt ein voluminöses, leuchtend rotes Produkt aus, das man abfiltriert, mit Wasser säurefrei wäscht und trocknet. Es konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Im amorphen Zustand schmilzt es unter vorherigem, starkem Sintern bei 237—238 °. In Benzol und Benzin ist es schwerlöslich, ebenso in Eisessig. Gibt man jedoch etwas Wasser hinzu, so löst es sich mit roter Farbe auf. In Alkohol ist es leichtlöslich. Von kochendem Wasser wird es mit rötlicher Farbe aufgenommen, die auf Zusatz von Salzsäure infolge Salzbildung in gelb umschlägt. Mit Mineral-

säuren liefert es die entsprechenden Salze, wie z. B. mit Bromwasserstoff das vorher beschriebene Bromid. Die Anhydridbase ist nichts anderes als ein Methylenchinon.

0.1073 g Substanz gaben 0.2709 g CO_2 und 0.0407 g H_2O
0.1150 g „ „ 0.1102 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69.38	68.86
H = 4.16	4.25
S = 13.24	13.18

Berechnet für die hydratisierte Base (i):
$C_{14}H_{12}O_3S$, Mgw. 260.15, C = 64.5, H = 4.65, S = 12.42.

Die vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. K. Fries,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich zu wärmstem Dank verpflichtet für vielfache Anregung und das liebenswürdige Interesse, das er mir stets entgegenbrachte.

Ferner erlaube ich mir, an dieser Stelle

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

sowie

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers

für das mir bezeugte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 25. Mai 1891 wurde ich, Carl Ernst Engelbertz, evangelischen Bekenntnisses und preussischer Staatsangehörigkeit, zu Bergneustadt (Bez. Cöln) geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule meines Heimatortes. Von Ostern 1901 bis Ostern 1905 besuchte ich die dortige Mittelschule und trat dann in die Untersekunda der damaligen Realschule, jetzigen Oberrealschule zu Gummersbach ein. Diese Anstalt verliess ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife.

Seitdem studierte ich Mathematik und Naturwissenschaften an den Universitäten Göttingen (Ostern 1909 bis Herbst 1910) und Marburg (Herbst 1910 bis Ostern 1914). In Marburg widmete ich mich besonders dem Studium der Chemie.

Am 18. Dezember 1911 bestand ich das anorganische und organische Verbandsexamen und am 25. Februar 1914 das Examen rigorosum.

Seit dem 1. April 1914 bin ich Assistent des Herrn Professors Dr. K. Fries am Chemischen Institut der Universität Marburg.